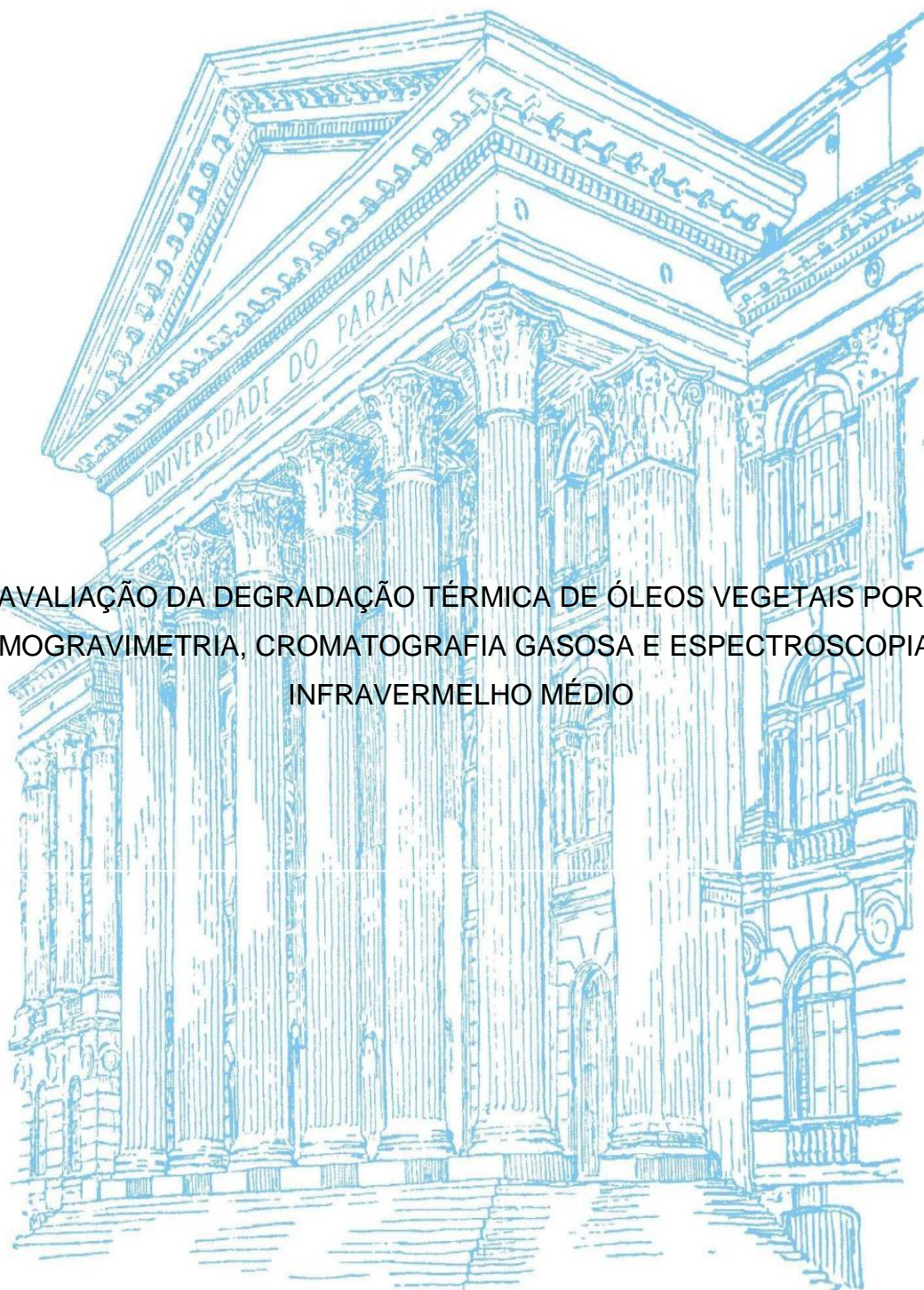


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

VALÉRIA RAMPAZZO

AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE ÓLEOS VEGETAIS POR
TERMOGRAVIMETRIA, CROMATOGRAFIA GASOSA E ESPECTROSCOPIA DE
INFRAVERMELHO MÉDIO



CURITIBA

2015

VALÉRIA RAMPAZZO

AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE ÓLEOS VEGETAIS POR
TERMOGRAVIMETRIA, CROMATOGRAFIA GASOSA E ESPECTROSCOPIA DE
INFRAVERMELHO MÉDIO

Dissertação apresentada como requisito parcial à
obtenção do grau de Mestre em Engenharia de
Alimentos, no Curso de Pós-Graduação em
Engenharia de Alimentos, Setor de Tecnologia
da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Charles Windson Isidoro
Haminiuk

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Poliana Macedo dos
Santos

CURITIBA

2015

R177a

Rampazzo, Valéria

Avaliação da degradação térmica de óleos vegetais por termogravimetria, cromatografia gasosa e espectroscopia de infravermelho médio/ Valéria Rampazzo. – Curitiba, 2015.

93 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, 2015.

Orientador: Charles Windson Isidoro Haminiuk – Co-orientador: Poliana Macedo dos Santos.

Bibliografia: p. 79-89.

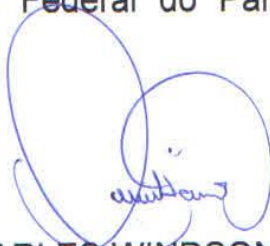
1. Óleoas vegetais - Degradação. 2. Termogravimetria. 3. Cromatografia gasosa. 4. Espectroscopia de infravermelho. 5. Quimiometria. I. Universidade Federal do Paraná. II. Haminiuk, Charles Windson Isidoro. III. Santos, Poliana Macedo dos. IV. Título.

CDD: 665.3

VALÉRIA RÂMPAZZO

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE ÓLEOS
VEGETAIS POR TERMOGRAVIMETRIA, CROMATOGRAFIA
GASOSA E ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO MÉDIO**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:



Orientador: Prof. Dr. CHARLES WINDSON ISIDORO HAMINIUK
Campus Ecoville-Curitiba, UTFPR



Prof. Dr. MARCUS VINICIUS DE LIZ
Campus Ecoville-Curitiba, UTFPR



Prof. Dr. VITOR RENAN DA SILVA
Setor de Tecnologia, UFPR

Curitiba, 25 de agosto de 2015.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por estar sempre presente em minhas decisões, por me dar força e sabedoria quando necessário.

A minha mãe, que amo mais que tudo, por ser meu maior exemplo, por não medir esforços para me ajudar sempre que preciso, pelo amor, apoio incondicional e por não me deixar desanimar.

Ao meu namorado Fabiano, por ser além de tudo meu melhor amigo, por sempre estar ao meu lado incentivando e sendo compreensivo durante o período do mestrado.

Ao meu orientador Prof. Dr. Charles, a quem sempre serei grata pelo conhecimento repassado, incentivo e companheirismo durante os anos que trabalhamos juntos.

A minha co-orientadora Prof^a. Dr^a. Poliana, pelos conhecimentos repassados, pela disposição e companheirismo.

Aos colegas do mestrado e da vida, pela amizade e troca de conhecimentos, em especial a Maresa e Marcos pela parceria.

A todos os professores do programa de mestrado, em especial aos professores Marcus e Vitor pelas colaborações neste trabalho.

Ao departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Paraná que cedeu o laboratório de análises térmicas, em especial as técnicas Patrícia e Andrea.

Ao departamento de Química da Universidade Federal do Paraná que cedeu o laboratório de espectroscopia, em especial a técnica Graziela.

Ao departamento de Engenharia de Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campo Mourão que cedeu o laboratório de cromatografia.

Ao secretário do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos - PPGEAL, Paulo Krainski, pelo auxílio durante o mestrado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro para o desenvolvimento deste projeto.

A todos que de alguma maneira contribuíram para que este trabalho se realizasse.

Muito obrigada a todos.

“Ainda que caia, não ficará prostrado, porque o Senhor o sustenta pela mão”.

Salmo 36:24

RESUMO

Os óleos vegetais possuem grande importância nutricional e por isso fazem parte da dieta cotidiana das pessoas, e devido às propriedades tecnológicas, também possuem ampla aplicação industrial. A degradação de óleos vegetais durante o seu processo de aquecimento tem sido estudado para o controle de qualidade do produto final e derivados deste material. Tendo em vista a importância da caracterização de óleos pouco estudados como os óleos de semente de maracujá, semente de uva, gérmen de trigo, abacate e amêndoa, estes e óleos com maior produção como óleos de soja, canola, milho e girassol foram aquecidos à temperatura de 180 °C durante 8 horas. As amostras não aquecidas foram analisadas por termogravimetria para avaliar estabilidade ao longo do aquecimento. Os óleos foram analisados antes e após o processo de aquecimento por cromatografia em fase gasosa (CG) e espectroscopia de infravermelho médio (FTIR-ATR) para avaliar possíveis alterações na composição. Os métodos PCA e PLS foram aplicados para verificar tendências de agrupamento e criar modelos preditivos de índice de iodo e composição de ácidos graxos, respectivamente. Comportamento térmico semelhante foi observado por termogravimetria onde as amostras apresentaram-se estáveis até 300 °C e três principais perdas de massa foram obtidas. A análise por cromatografia gasosa mostrou diferenças significativas ($p > 0,05$) na composição após aquecimento, onde na maioria das amostras ocorreu diminuição dos ácidos graxos polinsaturados e aumento dos ácidos graxos saturados e monoinsaturados. Os ácidos graxos palmítico (C16:0), esteárico (C18:0), oléico (C18:1), linoléico (C18:2 n-6) e linolênico (C18:3 n-3) compõem a maior parte entre os ácidos identificados. Ácidos graxos monoinsaturados e polinsaturados estão associados a benefícios a saúde. A PCA dos grupos de ácidos graxos explicou 97,4% da variância total agrupando as amostras com composição semelhante. 87,8% da variância foi explicada na PCA dos dados espectroscópicos e demonstraram que as amostras de girassol e abacate se distanciaram das demais o que possivelmente ocorreu pela influência dos grupamentos com duplas ligações identificados em 1396, 1417 e 1650 cm^{-1} . Bons modelos preditivos de índice de iodo e composição de ácidos graxos foram criados a partir dos espectros obtidos por FTIR obtendo RMSEC variando entre 0,56 - 1,09.

Palavras-chave: óleos vegetais, degradação térmica, termogravimetria, cromatografia gasosa, espectroscopia de infravermelho médio, análise quimiométrica.

ABSTRACT

Vegetable oils have great nutritional importance and therefore are part of the daily diet of people, and due to technological properties, it also has wide industrial application. The degradation of vegetable oil during the heating process has been studied for the quality control of the final product and the derivatives of this material. Given the importance of oil characterization less studied, like passion fruit seed oil, grape seed, wheat germ, avocado and almond, these oils, with higher production such as soybean, canola, corn and sunflower were heated 180 °C for 8 hours. The unheated samples were analyzed by thermogravimetry to evaluate stability over the heating. The oils were analyzed before and after the heating process by gas chromatography (GC) and mid-infrared spectroscopy (FTIR-ATR) to assess possible changes in the composition. The PCA and PLS methods were applied to verify clustering tendencies and create predictive models of iodine value and fatty acid composition, respectively. Similar behavior was observed by thermogravimetric analysis in which samples were stable up to 300 °C and three main mass losses were obtained. The gas chromatographic analysis showed significant differences ($p > 0.05$) in the composition after heating, which in most samples there were a decrease of polyunsaturated fatty acids and increase in saturated and monounsaturated fatty acids. The fatty acids palmitic (C16:0), stearic (C18:0), oleic (C18:1), linoleic (C18:2 n-6) and linolenic (C18:3 n-3) make up the majority of the acids identified. Monounsaturated and polyunsaturated fatty acids are associated to health benefits. The PCA fatty acid groups explained 97.4% of total variety by grouping up samples with similar composition. 87.8% of the variation was explained in the PCA and spectroscopic data showed that the samples of sunflower and avocado distanced from the other which possibly occurred through the influence of the double bond with groups, identified in 1396, 1417 and 1650 cm^{-1} . Good predictive models of iodine value and fatty acid composition were created from the spectra obtained by FTIR-ATR getting RMSEC ranging from 0.56 to 1.09.

Keywords: vegetable oils, thermal degradation, thermogravimetry, gas chromatography, middle infrared spectroscopy, chemometrics analysis.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - INICIAÇÃO, PROPAGAÇÃO E TÉRMINO DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO TÉRMICA DO ÁCIDO LINOLEICO (18:2 N-6).....	25
FIGURA 2 - FLUXOGRAMA DA METODOLOGIA A SER UTILIZADA	40
FIGURA 3- CURVA DO TGA (—) E DTG (---) DO ÓLEO DE SOJA A ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO	50
FIGURA 4- CROMATOGRAMA OBTIDO NA ANÁLISE DO ÓLEO DE SOJA	54
FIGURA 5- ESPECTRO DO INFRAVERMELHO MÉDIO DAS AMOSTRAS DE ÓLEOS VEGETAIS SEM E COM TRATAMENTO TÉRMICO.....	66
FIGURA 6- ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS DOS GRUPOS DE ÁCIDOS GRAXOS SATURADOS, MONOINSATURADOS E POLINSATURADOS	69
FIGURA 7- ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS DOS DADOS OBTIDOS POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO MÉDIO	71
FIGURA 8- ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS DOS DADOS OBTIDOS POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO MÉDIO SEM A AMOSTRA DE GIRASSOL	72
FIGURA 9- MODELO PLS DE PREDIÇÃO DE ÍNDICE DE IODO.....	73
FIGURA 10- MODELO PLS DE PREDIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS SATURADOS.....	75
FIGURA 11- MODELO PLS DE PREDIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS MONOINSATURADOS	75
FIGURA 12- CURVA DO TGA (—) E DTG (---) DO ÓLEO DE CANOLA A ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO	90
FIGURA 13- CURVA DO TGA (—) E DTG (---) DO ÓLEO DE GIRASSOL A ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO	90
FIGURA 14- CURVA DO TGA (—) E DTG (---) DO ÓLEO DE MILHO A ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO	91
FIGURA 15- CURVA DO TGA (—) E DTG (---) DO ÓLEO DE MARACUJÁ A ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO	91
FIGURA 16- CURVA DO TGA (—) E DTG (---) DO ÓLEO DE ABACATE A ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO	92
FIGURA 17- CURVA DO TGA (—) E DTG (---) DO ÓLEO DE AMÊNDOA A ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO	92
FIGURA 18- CURVA DO TGA (—) E DTG (---) DO ÓLEO DE GÉRMEN DE TRIGO A ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO	93
FIGURA 19- CURVA DO TGA (—) E DTG (---) DO ÓLEO DE SEMENTE DE UVA A ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO	93

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - MATÉRIAS-PRIMAS PARA EXTRAÇÃO DE ÓLEOS.....	20
TABELA 2 - TRABALHOS DESENVOLVIDOS QUE UTILIZARAM TERMOGRAVIMETRIA EM ÓLEOS VEGETAIS	30
TABELA 3 - TRABALHOS DESENVOLVIDOS QUE UTILIZARAM CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA EM ÓLEOS VEGETAIS	33
TABELA 4 - REGIÕES ESPECTRAIS DO INFRAVERMELHO	34
TABELA 5 - TRABALHOS DESENVOLVIDOS QUE UTILIZARAM ESPECTROSCOPIA EM ÓLEOS VEGETAIS.....	37
TABELA 6 - PADRÕES DE EMAGS UTILIZADOS NA ANÁLISE DE CROMATOGRAFIA GASOSA-FID.....	45
TABELA 7 - ÍNDICE DE IODO DAS AMOSTRAS DE ÓLEOS VEGETAIS SEM E COM TRATAMENTO TÉRMICO.....	48
TABELA 8 - EVENTOS TÉRMICOS IDENTIFICADOS NA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DE ÓLEOS VEGETAIS	52
TABELA 9 - CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS EM mg.g^{-1} DOS ÓLEOS VEGETAIS SEM TRATAMENTO TÉRMICO	56
TABELA 10 - CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS EM mg.g^{-1} DOS ÓLEOS VEGETAIS COM TRATAMENTO TÉRMICO.....	57
TABELA 11 - GRUPOS DOS ÁCIDOS GRAXOS QUANTIFICADOS NAS AMOSTRAS DE ÓLEOS VEGETAIS ANTES E APÓS TRATAMENTO TÉRMICO REPRESENTADOS EM % E COMPARAÇÃO COM RESULTADOS DE DEMAIS AUTORES	59
TABELA 12 - DIFERENÇA ENTRE OS GRUPOS DE ÁCIDOS GRAXOS ANTES E APÓS TRATAMENTO TÉRMICO REPRESENTADOS EM %.....	61
TABELA 13 - RAZÕES ESTABELECIDAS ENTRE $n-6/n-3$ E AGS/AGPI DAS AMOSTRAS DE ÓLEOS VEGETAIS SEM E COM TRATAMENTO TÉRMICO REPRESENTADOS EM mg.g^{-1}	65
TABELA 14 - GRUPOS DE COMPOSTOS ORGÂNICOS ENCONTRADOS POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO MÉDIO DE ACORDO COM NÚMERO DE ONDA E MODO DE VIBRAÇÃO	67
TABELA 15 - DADOS ESTATÍSTICOS DO PLS PARA O MODELO DO ÍNDICE DE IODO	74
TABELA 16 - DADOS ESTATÍSTICOS DO PLS PARA OS MODELOS DOS GRUPOS AGS E AGMI.....	76

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Λ	Comprimento de onda
ν	Frequência
$\hat{\nu}$	Número de onda
A_p	Área do padrão interno
A_X	Área do EMAG X
AG_s	Ácidos graxos
$AGMI$	Ácidos graxos monoinsaturados
$AGPI$	Ácidos graxos polinsaturados
AGS	Ácidos graxos saturados
AGT	Ácidos graxos <i>trans</i>
ATR	<i>Attenuated total reflectance</i>
CG	Cromatografia gasosa
$EMAG_s$	Ésteres metílicos de ácidos graxos
F_{CEA}	Fator de conversão éster metílico para ácido graxo
F_{CT}	Fator de correção teórico
FAR	<i>Far infrared</i>
FID	<i>Flame ionization detector</i>
FT	Faixa de temperatura
$FTIR$	<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>
HCA	<i>Hierarchical cluster analysis</i>
HDL	<i>High density lipoprotein</i>
IV	Índice de iodo
LDL	<i>Low density lipoproteins</i>
M_A	Massa da amostra em g
M_p	Massa do padrão interno (Pi) e mg
M_X	Massa do ácido graxo X em $mg.g^{-1}$ de óleo
MIR	<i>Middle infrared</i>
MS	<i>Mass spectrometry</i>
NIR	<i>Near infrared</i>

PCA	<i>Principal component analysis</i>
PLS	<i>Partial least squares</i>
PM	Perda de massa
R^2	Coeficiente de correlação do modelo de calibração
RMSEC	Raiz quadrada dos erros médios de calibração
RMSECV	Raiz quadrada dos erros médios de validação cruzada
T	Temperatura do pico do evento térmico
TGA	<i>Thermogravimetric analysis</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS.....	17
2.1 OBJETIVO GERAL.....	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1 ÓLEOS VEGETAIS	19
3.2 CARACTERÍSTICAS FUNCIONAIS DOS ÁCIDOS GRAXOS	21
3.3 DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE ÓLEOS VEGETAIS.....	23
3.4 ÍNDICE DE IODO	26
3.5 TÉCNICAS ANALÍTICAS INSTRUMENTAIS	27
3.5.1 Análise termogravimétrica (TGA)	28
3.5.2 Cromatografia gasosa	31
3.5.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	34
3.6 MÉTODOS ESTATÍSTICOS MULTIVARIADOS	38
4 MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1 AMOSTRAS	40
4.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	41
4.3 TRATAMENTO TÉRMICO DOS ÓLEOS	42
4.4 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE IODO (IV)	42
4.5 CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA-FID	43
4.5.1 Preparo dos ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAGs)	43
4.5.2 Análise cromatográfica	44
4.6 ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	46
4.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA	46
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
5.1 ÍNDICE DE IODO (IV)	48
5.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	49
5.3 COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS OBTIDOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA-FID	54
5.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO MÉDIO	66
6 ANÁLISE MULTIVARIADA	68

6.1 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)	68
6.2 MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS PARCIAIS (PLS)	72
7 CONCLUSÃO	78
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78
ANEXOS	90

1 INTRODUÇÃO

O Brasil tem a vantagem de possuir uma grande diversidade de frutos que podem ser usadas como matriz oleaginosa. Algumas matrizes são cultivadas em maior quantidade e a prática da extração do óleo é mais difundida, como o caso dos óleos de soja, canola, milho, girassol. Muitas outras variedades possuem em sua composição uma grande parte oleaginosa, entretanto, são matrizes onde a extração em grande escala ainda não é feita.

O estudo sobre as características de óleos vegetais oriundos de matrizes menos comumente utilizadas como é o caso dos óleos de semente de uva, semente de maracujá, amêndoa, gérmen de trigo e abacate ainda são escassos ou não aprofundados. No entanto pesquisadores da área têm demonstrado que estes óleos possuem características quanto sua composição e comportamento térmico bem semelhante à de óleos mais comumente utilizados como os citados anteriormente (FASINA *et al.*, 2008; KIM *et al.*, 2010). Visto isso, a caracterização destes óleos é necessária para que possa ser verificado seu potencial para utilização industrial, incorporação em subprodutos e comportamento pós-processamento.

O que vale ressaltar é que a pesquisa sobre estes óleos é de grande importância, pois embora o mercado destes ainda seja pequeno, pode ser muito promissor tendo em vista que o Brasil possui a grande vantagem de ter terras produtivas e estes óleos possuírem características funcionais, como pesquisas têm demonstrado (TAPIERO *et al.*, 2002; LUNN e THEOBALD, 2006; BERQUIN *et al.*, 2008).

O aquecimento dos óleos, se em altas temperaturas e por um longo período pode alterar sua composição, degradando ácidos graxos presentes. Conhecer as propriedades térmicas dos óleos é fundamental em um processo tecnológico, pois assim é possível ter um controle para que o produto mantenha suas características durante e após o processamento, o que é um grande obstáculo tendo em vista os diversos agentes oxidantes que podem entrar em contato modificando a estrutura, características sensoriais e tecnológicas (MUIK *et al.*, 2007).

Neste contexto, a tecnologia da instrumentação analítica tem sido cada vez mais utilizada, fazendo com que as análises sejam mais rápidas e confiáveis, utilizando cada vez menos reagentes químicos para obtenção dos parâmetros. Também aliado a estes equipamentos, a quimiometria tem facilitado o tratamento dos resultados, podendo tratar um grande número de dados, estabelecendo relações entre os parâmetros (VALDERRAMA, 2005).

O presente trabalho buscou realizar um estudo quanto à composição de diferentes óleos vegetais antes e após tratamento térmico, verificando a estabilidade térmica dos compostos presentes em cada matriz, por meio de termogravimetria, cromatografia gasosa e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. Os resultados obtidos foram analisados com auxílio de ferramentas quimiométricas de análise exploratória e de regressão.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo principal caracterizar o comportamento de óleos vegetais antes e após tratamento térmico, observando possíveis mudanças na composição utilizando técnicas termoanalíticas, cromatográficas e espectroscópicas. Os resultados obtidos foram analisados utilizando as ferramentas quimiométricas de análise por componentes principais (PCA) e regressão por mínimos quadrados parciais (PLS).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar o índice de iodo (IV) pelo método de cálculo;
- Determinar a estabilidade térmica dos diferentes tipos de óleos utilizando termogravimetria (TGA);
- Realizar tratamento térmico dos óleos até a temperatura de 180 °C e tempo de aquecimento de 8 horas, onde serão utilizados para efetuar as análises de cromatografia gasosa e espectroscopia de infravermelho médio;
- Avaliar a variação na composição dos ácidos graxos dos óleos antes e após tratamento térmico por cromatografia gasosa (CG-FID);
- Realizar a análise espectroscópica de infravermelho médio para identificar mudanças dos grupos funcionais relevantes antes e após tratamento térmico;
- Utilizar análise multivariada, com o método não supervisionado (PCA) para avaliar a tendência de separação e agrupamento das diferentes amostras de óleo, bem como a variação na composição das mesmas após

o tratamento térmico, baseado em possíveis diferenças associados à mudanças nas ligações químicas;

- Por meio de métodos de regressão, criar modelos preditivos de índice de iodo e composição de ácidos graxos por grupo utilizando os espectros obtidos por infravermelho médio e cromatografia gasosa.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ÓLEOS VEGETAIS

Segundo a definição da Agência Nacional da Vigilância Sanitária – ANVISA (2005), “Óleos e Gorduras Vegetais são os produtos constituídos principalmente de glicerídeos de ácidos graxos de espécies vegetais. Podem conter pequenas quantidades de outros lipídeos como fosfolipídeos, constituintes insaponificáveis e ácidos graxos livres naturalmente presentes no óleo ou na gordura”.

Óleos e gorduras podem ser diferenciados pelo ponto de fusão, onde a temperatura ambiente, as gorduras são sólidas e os óleos líquidos. O termo azeite é usado somente para óleos provenientes de frutos, como os azeites de oliva e dendê (EMBRAPA, 2005). A extração dos óleos normalmente é feita a partir de uma extração direta por solvente, mais utilizada em matrizes onde a extração é mais difícil como é o caso da soja, extração por pré-prensagem seguida de extração com solvente como é feito na canola, ou extração apenas por prensagem, feita em matrizes mais úmidas como o caso da amêndoa e abacate. O teor de óleos obtidos na extração varia consideravelmente em relação a matriz do qual é extraído, cultivo, região, entre outros fatores que influenciam (EMBRAPA, 2014). Alguns teores estão representados na Tabela 1.

TABELA 1 - MATÉRIAS-PRIMAS PARA EXTRAÇÃO DE ÓLEOS

Óleo	Material utilizado para extração do óleo	Teor de óleo (%)
Soja	Semente inteira	18 – 20
Milho	Gérmen	20 – 50
Canola	Semente inteira	40 – 50
Girassol	Semente inteira ou descascada	30 – 50
Mamona	Semente inteira	40 – 50
Arroz	Farelo	15 – 20
Palma	Polpa	25 – 27
Maracujá	Semente	20 – 25
Abacate	Polpa	8 – 12
Uva	Semente	6 – 20
Amêndoa doce	Amêndoa	43 – 56
Gérmen de trigo	Gérmen	8 – 11

FONTE: EMBRAPA (2014)

Os óleos vegetais comestíveis fazem parte da dieta cotidiana das pessoas, sendo responsáveis por uma parte importante da alimentação, sendo fonte de energia, componentes nutricionais, além de possuir e incorporar aos alimentos sabores agradáveis (HU *et al.*, 2014). São componentes valiosos quando extraídos de sementes maduras. Quanto a sua composição, é majoritariamente composto de uma grande quantidade de triacilgliceróis com diferentes níveis de concentração e a fração de não glicerídeos restante consiste de diferentes classes de compostos como hidrocarbonetos, tocoferóis, ésteres e fitoesteróis. A matriz de onde o óleo é extraído, seja uma semente oleaginosa ou fruto, determina as características e composição que também depende de fatores como solo, clima, tratamento, colheita e processo químico que ocorre durante o armazenamento (PARK e LEE, 2003; DYER *et al.*, 2008).

Entre as diversas aplicações que se podem ter dos óleos vegetais, destacam-se as de maior utilização na indústria cosmética, farmacêutica e de alimentos onde é incorporada a diversos produtos. Em produtos processados, os óleos e gorduras vegetais são compostos essenciais do ponto de vista nutricional e possuem importantes propriedades funcionais. Durante o processamento, um dos maiores obstáculos tecnológicos da utilização deste produto é conseguir

preservá-lo durante o processamento e estocagem, devido a grande parte dos componentes serem sensíveis ao calor e oxidação, sendo também altamente volátil. Devido a estes fatores, o óleo pode apresentar uso limitado para algumas aplicações pelas condições encontradas no meio, podendo reagir com outros componentes da formulação alterando suas propriedades (GARGANO, 2007; SOLÍS-FUENTES *et al*, 2010).

O estudo da termo-oxidação de óleos vegetais é de grande interesse para a compreensão dos processos envolvidos no processamento destes. Os mecanismos envolvidos nestes processos são complexos e sofrem interferência de vários fatores como temperatura, calor, luz, entre outros. Por isto, torna-se necessário o desenvolvimento de trabalhos que simulem as condições necessárias para a ocorrência das reações e utilizem técnicas analíticas que possibilitem levantar dados referentes ao comportamento do óleo nas condições estabelecidas (FONSECA & YOSHIDA, 2009).

3.2 CARACTERÍSTICAS FUNCIONAIS DOS ÁCIDOS GRAXOS

Os lipídeos possuem uma grande variedade de ácidos graxos dependendo da fonte das quais são obtidos. Os óleos vegetais no geral possuem em sua estrutura um maior número de insaturações, comparado as gorduras e muitos desses óleos, principalmente os ácidos da série de 18 carbonos, são ricos em ácidos graxos que possuem funções importantes no organismo como os ácidos oléico, linoléico e linolênico, encontrados em fontes como óleo de oliva, canola, milho, soja e óleo de semente de linhaça (FENNEMA *et al.*, 2010).

Os óleos na maioria das vezes não são bem vistos pelas pessoas devido estarem ligados a diversas doenças como obesidade, diabetes, artrite, asma e doenças cardiovasculares (BAUM *et al.*, 2012; RUIZ-NÚÑEZ *et al.*, 2014). Mesmo que boa parte desta percepção tenha fundamento, os óleos possuem nutrientes e não nutrientes que podem ser usados como ingredientes funcionais, podendo trazer grandes benefícios a saúde (RUIZ-RODRIGUEZ *et al.*, 2010).

Os óleos que podem trazer um maior risco a saúde, quando há um alto consumo são em sua maior parte saturados, devido ao lento e crescente acúmulo de lipoproteínas que podem ser de alta (HDL – *High density lipoproteins*) ou baixa (LDL – *Low density lipoproteins*) densidade que são transportadas pelo sangue, sendo as LDL as maiores responsáveis por este gradual acúmulo nas artérias (SUDHEENDRAN *et al.*, 2010), ou que possuem grande conteúdo de ácidos graxos *trans* (AGT), que são ácidos graxos insaturados que apresentam isomeria geométrica onde os substituintes acila da dupla ligação estão em lados opostos (ALLINGER *et al.*, 1976).

Os AGT podem estar presentes em pequenas quantidades em fontes naturais ou serem formados a partir de um processo tecnológico onde um ácido graxo insaturado, reage com hidrogênio na presença de um catalisador como níquel diminuindo o número de insaturações, aumentando o ponto de fusão e deixando o óleo com aspecto mais consistente, também aumentando sua estabilidade oxidativa (O'BRIEN, 1998).

Os ácidos graxos *trans* também podem ocorrer quando há o consecutivo processo de fritura de alimentos, devido às altas temperaturas a que o óleo é submetido, alterando a estrutura dos ácidos graxos (SANIBAL e MANCINI-FILHO, 2004; WINTER *et al.*, 2006). O consumo destes ácidos oriundos de processo tecnológico possui efeitos antinutricionais podendo contribuir na ocorrência de doenças tais como as citadas anteriormente (BOOKER e MANN, 2008; BHARDWAJ *et al.*, 2011; MENAA *et al.*, 2013).

Há muito tempo sabe-se que óleos e gorduras possuem importantes funções no organismo como fornecimento de calorias, fonte de ácidos graxos essenciais e como veículo de vitaminas lipossolúveis, nutrientes e antioxidantes. Estudos tem se dedicado a verificar a funcionalidade dos ácidos graxos e desde que seja comprovada esta atividade, certos ácidos graxos podem ser responsáveis por benefícios como regular ácidos graxos anormais e o metabolismo de eicosanóides que estão relacionados a doenças crônicas também provocadas por ácidos graxos não benéficos, desde que o consumo deste alimento seja em quantidades recomendadas (TAPIERO *et al.*, 2002; BERQUIN *et al.*, 2008; MORISCO *et al.*, 2008).

Estudos sobre os ácidos graxos polinsaturados vem se aprimorando ao longo dos anos, utilizando técnicas como a cromatografia gasosa, no intuito de verificar a importância destes compostos, e os resultados vem demonstrando que estes possuem influencia sobre doenças e até mesmo desnutrição quando há falta destes componentes na alimentação (SEPPANEN-LAAKSO *et al.*, 2002).

Ao contrário de ácidos graxos saturados e monoinsaturados que podem ser sintetizados novamente no organismo e facilmente obtidos na dieta, os ácidos graxos essenciais da série de ácidos graxos polinsaturados ω -3 e ω -6 não conseguem ser sintetizados novamente, podendo ser obtidos apenas pela dieta, e não há muitas fontes que sejam realmente abundantes destes compostos, sendo a mais comum o peixe. Entretanto, óleos vegetais como óleo de semente de linhaça, soja, canola e girassol também são fontes, mesmo que em menores proporções (BERQUIN *et al.*, 2008).

Os ácidos graxos do tipo ω -3 e ω -6 possuem efeitos hipocolesterolêmicos e reduzem os níveis sanguíneos do LDL-colesterol. Isso ocorre por meio da modificação na composição das membranas celulares e das lipoproteínas, além de induzirem o aumento da excreção biliar e fecal do colesterol e, também, a redução na síntese das VLDL (lipoproteínas de densidade muito baixa) no fígado (LUNN e THEOBALD, 2006).

3.3 DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE ÓLEOS VEGETAIS

Segundo Fennema *et al.* (2010), “Oxidação lipídica é o termo geral utilizado para descrever uma sequência complexa de alterações químicas resultantes da interação de lipídeos com oxigênio”.

Embora os óleos vegetais geralmente usados na alimentação diária sejam menos prejudiciais, algumas questões quanto ao seu consumo são ignoradas. Quando comparado às gorduras animais, que são predominantemente saturadas, estas não reagem facilmente com oxigênio e outros químicos, enquanto os óleos vegetais são altamente reativos e vulneráveis a oxidação (NAZ *et al.*, 2005).

Geralmente, quando o óleo é submetido ao processo de fritura, a temperatura fica em torno de 163-191 °C, no entanto, segundo a Anvisa (2004), a temperatura é de 180 °C. E embora este seja um dos maiores fatores responsáveis pela oxidação, o grau de insaturação, presença de metais, ausência de antioxidantes e área superficial entre o meio de fritura e oxigênio também são fatores que influenciam neste processo.

O processo de oxidação é complexo e envolve uma série de alterações físicas e químicas nos lipídeos. O mecanismo mais comum de oxidação é a reação em cadeia dos radicais livres, onde normalmente o processo é acelerado por pró-oxidantes como vestígios de metais, calor, luz e presença de ar e retardado por antioxidantes como, por exemplo, os tocoferóis (MUIK *et al.*, 2007).

Embora ainda não haja uma explicação detalhada para as diferenças entre auto-oxidação e oxidação provocada pelo aumento de temperatura, sabe-se que esta última ocorre a uma taxa maior. Durante esta reação, os ácidos graxos esterificados em triacilgliceróis e fosfolipídeos decompõem-se em moléculas pequenas e voláteis, na maioria das vezes indesejáveis e prejudiciais a qualidade dos alimentos (CHOE e MIN, 2007; FENNEMA *et al.*, 2010). As reações de oxidação lipídica ocorrem nas etapas de iniciação, propagação e término da reação (Figura 1).

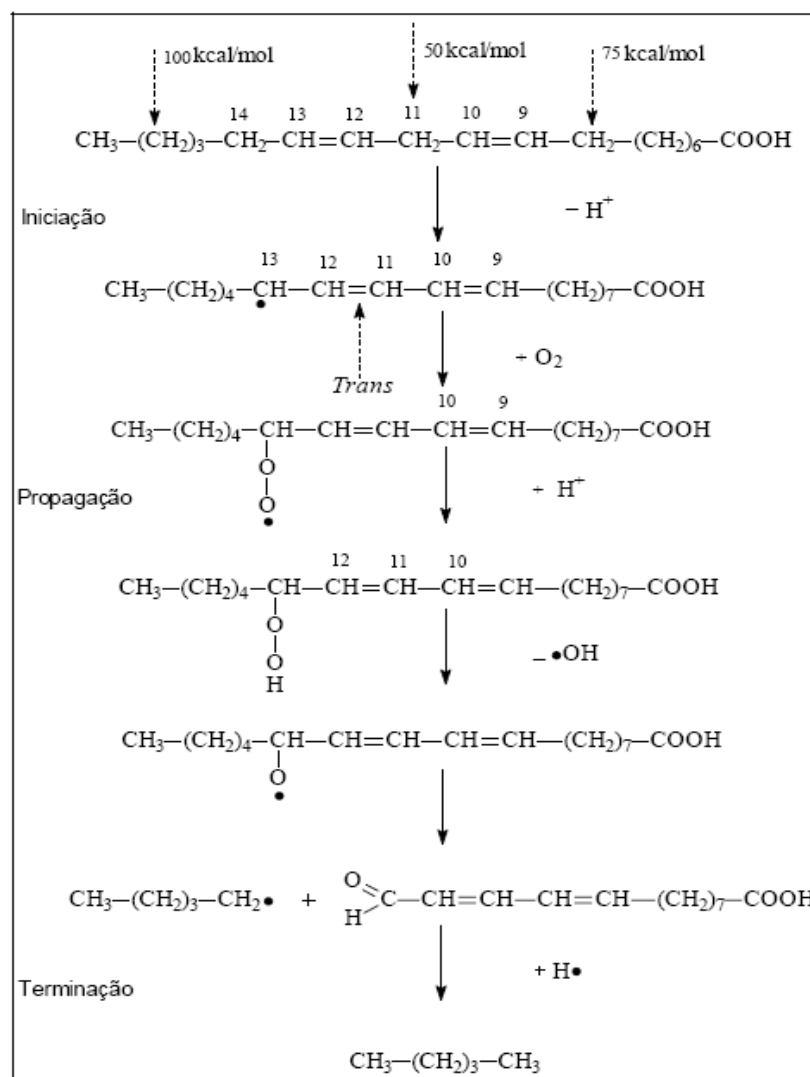


FIGURA 1 - INICIAÇÃO, PROPAGAÇÃO E TÉRMINO DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO TÉRMICA DO ÁCIDO LINOLEICO (18:2 N-6)

FONTE: CHOE e MIN (2007)

Quando ocorre o aquecimento do óleo em contato com o ar, este está susceptível a reações de polimerização, oxidação e hidrólise, que formam compostos por vezes indesejáveis e que em contato com outro alimento durante o processamento pode influenciar na qualidade do produto acabado em termos de cor, sabor, textura, prazo de validade e aspectos nutricionais (HENNA-LU e TAN, 2009). Assim, é importante utilizar nos produtos óleos que possuam resistência às reações citadas. A maioria dos óleos vegetais usados em alimentos atualmente, como óleo de soja, girassol, milho e canola, possuem alto teor de ácidos graxos poli-insaturados, que em comparação a óleos com altos teores de ácidos graxos

monoinsaturados, são mais susceptíveis a reações de deterioração por terem um maior número de insaturações possíveis para a ocorrência de possíveis reações desencadeadas pelo contato com ar, luz e aumento de temperatura (MACKAY, 2000).

Os principais produtos da oxidação são os hidroperóxidos, que são compostos instáveis e se decompõem facilmente em compostos secundários como aldeídos, cetonas, álcoois e hidrocarbonetos. Estes compostos são causadores do *off-flavor*, diminuindo as características nutricionais e sensoriais do produto. Além dos fatores citados anteriormente que podem acelerar o processo oxidativo, o fato dos ácidos graxos serem saturados, mono ou polinsaturados também possuem grande influencia neste processo, quanto maior o número de insaturações, mais susceptível está o composto de ser oxidado (POULLI *et al.*, 2009).

3.4 ÍNDICE DE IODO

O índice de iodo em óleos corresponde ao grau de insaturação dos ésteres presentes na amostra. É representado pela quantidade de iodo que reage com as duplas ou triplas ligações em 100 g de óleo (BARRADAS FILHO *et al.*, 2015; TOSCANO *et al.*, 2012).

Este parâmetro é um importante indicativo da qualidade de óleos, estando entre as análises físico-químicas necessárias, realizadas durante o processamento de óleos, entretanto, o método tradicional, onde a quantificação é feita pelo método de Wijs, é um método químico que demanda o uso de reagentes, por vezes perigosos e com maior tempo de realização. Como alternativa, a AOCS (American Oil Chemists' Society) de 1995, propôs um método para determinar o índice de iodo por meio de cálculo, onde é feita uma relação entre a composição percentual de ácidos graxos insaturados obtidos por cromatografia gasosa.

Autores como Sedman *et al.* (1998) e Adewale *et al.* (2014), estabeleceram uma relação entre o valor de índice de iodo e os espectros obtidos

pelo FTIR, onde por meio do método de mínimos quadrados parciais (PLS), foi possível criar um modelo de calibração multivariada que estima o valor de índice de iodo em amostras de óleos e gorduras.

3.5 TÉCNICAS ANALÍTICAS INSTRUMENTAIS

A confiabilidade das técnicas analíticas tem sido cada vez mais exigida, uma vez que industrialmente, pequenos erros podem se transformar em grandes prejuízos. Devido a isso, atualmente técnicas mais robustas são empregadas para diminuir os erros, tendo uma maior repetibilidade dos resultados, menor consumo de reagentes químicos e menor tempo de análises, características essenciais para o bom andamento do processo (RIBANI *et al.*, 2004).

Técnicas como a termogravimetria, cromatografia gasosa e espectrometria de infravermelho na região do médio estão entre as mais utilizadas, cada uma caracterizando-se pelas suas particularidades, podendo avaliar o comportamento do material em função de uma constante como temperatura, como também detectar e quantificar espécies químicas de interesse (EMBRAPA, 2010).

Na termogravimetria (TGA), a amostra é submetida a uma atmosfera controlada e verifica-se a perda de massa do material durante um processo de aquecimento. Esta análise informa dados como a temperatura onde se inicia a degradação do material e onde termina, sendo um dado essencial no controle de processos industriais (CONI *et al.*, 2004).

A cromatografia gasosa (CG) é uma técnica de separação e detecção, qualitativa e quantitativa, utilizada na identificação de compostos orgânicos voláteis e gases inorgânicos. Semelhante a esta técnica em alguns aspectos, a espectrometria de infravermelho baseia-se na interação da radiação eletromagnética com a matéria (amostra), podendo fornecer tanto informações qualitativas quanto quantitativas (EMBRAPA, 2010).

Os resultados podem ser ainda mais confiáveis quando estas técnicas são associadas. Nesta pesquisa, foi estudado o comportamento térmico dos óleos vegetais por meio da TGA, onde foi possível comparar as amostras verificando a

resistência térmica. As análises de CG e FTIR demonstraram as diferenças na composição química e grupamentos funcionais respectivamente, antes e após o tratamento térmico.

3.5.1 Análise termogravimétrica (TGA)

Os métodos analíticos que avaliam o comportamento de amostras com a mudança de temperatura têm sido utilizados como ferramentas importantes em laboratórios de controle de qualidade (SANTOS *et al.*, 2004; SAAD *et al.*, 2008).

As técnicas termoanalíticas têm grande potencialidade e são adotadas em análises de diversas áreas de conhecimento, sendo favorecidas de disponibilidade de instrumentos controlados por microprocessadores, capazes de fornecer informações quanto ao comportamento térmico dos materiais de forma precisa e em um tempo relativamente curto. Estes métodos são largamente usados no controle de qualidade de óleos vegetais, pois fornecem, com rapidez, dados sobre a estabilidade do óleo, perante seu comportamento térmico (OCHOCKA *et al.*, 1992; WESOLOWSKI e ERECINSKA, 1998).

A Termogravimetria é um método quantitativo, validado em termos de precisão, exatidão, robustez e limite de quantificação, onde sob condições controladas de gás ambiente e aumento de temperatura, fornece as alterações de massa que ocorrem, sendo representadas por curvas onde é permitido obter conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra. Entretanto, quando se trata das faixas em que se têm as variações de massa, este método se torna também qualitativo, já que esse parâmetro é medido em função de fatores instrumentais e características das amostras (GIRON, 2002; IONASHIRO, 2005).

A análise de TGA dispõe de recursos que possibilitam o monitoramento do comportamento térmico dos óleos, estabilidade oxidativa, parâmetros de cinética, energia de ativação, como também determinar a fração de compostos voláteis presentes devido à variação de massa com o aumento de temperatura (CONI *et al.*, 2004; SAAD *et al.*, 2008).

É uma das técnicas mais utilizadas para estudar o processo de oxidação de óleos relacionando as mudanças nas características físico-químicas. Devido a importância do conhecimento dessa alteração no produto, as indústrias têm utilizado esta técnica no controle de qualidade, caracterizando o estado da amostra, já que a degradação térmica é um dos principais motivos que causam a formação de compostos com sabor desagradável, redução do valor nutritivo e portanto a perda da qualidade do produto final (SANTOS *et al.*, 2002; VECCHIO *et al.*, 2008).

Mesmo esta técnica trazendo um resultado relevante, é interessante utilizar outras técnicas em conjunto que estudem o comportamento dos compostos voláteis formados a partir do processo de degradação, uma vez que estas informações são consideráveis para a saúde de quem consome os produtos e para a qualidade do alimento (SANTOS *et al.*, 2002; DWECK e SAMPAIO, 2004; FONT e REY, 2013).

A deterioração destes óleos produz compostos como aldeídos voláteis, ácidos graxos e álcoois como produtos secundários, além de compostos como hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, acrilamida e acroleína, responsáveis por efeitos adversos a saúde devido sua toxicidade, propriedades mutagênicas e carcinogênicas (ONTANÓN *et al.*, 2015).

Diversos autores tem estudado o comportamento térmico de óleos vegetais. A Tabela 2 relaciona alguns autores, destacando as condições na qual a análise foi conduzida, finalidades para as quais eles utilizaram esta técnica e conclusões obtidas.

TABELA 2 - TRABALHOS DESENVOLVIDOS QUE UTILIZARAM TERMOGRAVIMETRIA EM ÓLEOS VEGETAIS

Autor	Ano	Amostra	Condições da análise	Objetivo da análise	Conclusões obtidas
Santos <i>et al.</i>	2002	Óleos de soja, milho, girassol, arroz, canola, oliva, soja+oliva e girassol+oliva	Massa: 8 mg Atmosfera: Ar sintético Vazão: 20 mL.min ⁻¹ Taxa de aquecimento: 2, 5, 10 e 20 °C.min ⁻¹ Faixa de temperatura: 100 – 800 °C	Avaliar a estabilidade térmica e com isso determinar os parâmetros cinéticos de decomposição térmica.	A estabilidade térmica depende da composição de ácidos graxos no óleo e há influência da presença de antioxidantes sintéticos.
Dweck e Sampaio	2004	Óleos de canola, girassol, milho, oliva e soja	Massa: 10 mg Atmosfera: Ar sintético Vazão: 100 mL.min ⁻¹ Taxa de aquecimento: 10 °C.min ⁻¹ Faixa de temperatura: 30 – 700 °C	Estudar o início da decomposição térmica dos óleos e estimar a energia de ativação por meio de uma análise de DTA.	O comportamento obtido na análise de TGA corrobora com a de DTA e verificou-se que a partir de 600 °C a decomposição estabiliza para todos os óleos.
Vecchio <i>et al.</i>	2008	Óleo de oliva extra-virgem e diferentes de ácidos graxos insaturados do grupo C18	Massa: 7 - 12 mg Atmosfera: Ar sintético Vazão: 100 mL.min ⁻¹ Taxa de aquecimento: 5, 8, 10 e 12,5 °C.min ⁻¹ Faixa de temperatura: 0 – 550 °C	Estudar a estabilidade térmica de óleo de oliva extra-virgem e padrões de triglicerídeos.	A técnica foi adequada a este tipo de análise e pode-se verificar por meio do termograma do óleo de oliva quais os triglicerídeos foram decompostos com o aumento da temperatura.
Font e Rey	2013	Óleo de oliva antes e após aquecimento	Massa: 1 - 5 mg Atmosfera: Ar sintético Vazão: - Taxa de aquecimento: 5-10 °C.min ⁻¹ Faixa de temperatura: 25 – 575 °C	Estudo da decomposição térmica como meio de obter energia ou combustíveis, verificando energia de ativação, ordem de reação, fator pré-exponencial e discussão sobre o processo de vaporização.	A reação inicial de perda de massa foi a que representou vaporização de alguns produtos.
Ontanón <i>et al.</i>	2015	Óleo de girassol	Massa: 2 - 5 mg Atmosfera: Nitrogênio e ar atmosférico Vazão: 150 mL.min ⁻¹ Taxa de aquecimento: 8 °C.min ⁻¹ Faixa de temperatura: 25 – 500 °C	Monitoramento da degradação térmica utilizando a análise de TGA e um Detector de Ionização em Chama.	Resultados similares foram obtidos pelas duas técnicas, podendo ser usadas complementando-se entre si.

3.5.2 Cromatografia gasosa

A cromatografia é utilizada para uma série de processos no qual as substâncias a serem separadas são submetidas à partição no equilíbrio entre duas fases, estacionária e móvel (JENNINGS *et al.*, 1997).

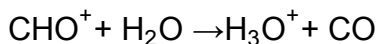
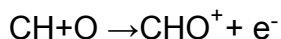
A cromatografia gasosa é uma técnica de separação de substâncias voláteis ou volatilizáveis, onde a partir do tempo de retenção ao longo da análise pode-se provisoriamente identificar os compostos comparando-os com padrões pré-analisados. No entanto os resultados não são totalmente conclusivos, pois em alguns casos dois componentes podem ter o mesmo tempo de retenção em determinadas condições de análise, no entanto, a combinação de vários parâmetros de retenção pode proporcionar maior confiabilidade na identificação (VISENTAINER e FRANCO, 2006).

Esta análise fornece a composição de ácidos graxos presentes a partir da identificação destes em comparação com uma série de padrões previamente analisados e é geralmente utilizada complementando outras análises. Quando é feito o aquecimento dos óleos, esta técnica pode fornecer a diferença na composição deste óleo tratado com o mesmo em sua forma natural. Diversos autores utilizam desta técnica e alguns são citados na Tabela 3, onde é destacado além do objetivo o qual os autores utilizaram esta técnica em suas pesquisas e as conclusões obtidas em relação à mesma, as temperaturas de aquecimento do tratamento térmico caso tenha sido feito.

Os lipídeos podem possuir diversas conformações, e características como as diferentes estruturas, elementos hidrofóbicos e hidrofílicos, são utilizados para a distinção das categorias e que são essenciais na estrutura e função de células vivas (TRANCHIDA *et al.*, 2007). Levando-se em conta a importância do conhecimento dos elementos que compõe estas estruturas, métodos de separação e identificação de ácidos graxos como a cromatografia gasosa têm sido utilizada em pesquisas, tentando compreender funções de uma vasta gama de materiais, se aliando a outros métodos para confirmação dos resultados (ZENG *et al.*, 2013; OSTERMANN *et al.*, 2014).

A técnica de cromatografia em fase gasosa (CG) revolucionou o estudo de lipídeos, tornando possível determinar a composição de ácidos graxos de um lipídeo em um curto espaço de tempo. Para tal, os componentes de ácidos graxos de lipídeos são convertidos em um derivado volátil mais simples, geralmente ésteres metílicos, apesar de outros ésteres poderem ser escolhidos para fins específicos. A preparação destes ésteres é o tipo mais comum de reação química para os analistas de lipídios (CHRISTIE, 1993).

Nesta técnica, a concentração de ésteres de ácidos graxos, assim como a quantidade de insaturações e tamanho da cadeia são fatores que influenciam diretamente nas reações que ocorrem no detector de ionização em chama (FID – do inglês *flame ionization detector*) (VISENTAINER, 2012). O FID é sensível ao fluxo de massa e durante a reação, primeiro ocorre a ionização química seguido da reação que ocorre entre o íon CHO^+ e água na chama, formando o hidroxônio, conforme demonstrado abaixo:



A quantidade de átomos de carbono ligados a átomos de hidrogênio (carbono ativo C^*) vai definir a magnitude do sinal gerado pelo FID, entretanto alguns fatores como a presença de oxigênio pode interferir no sinal, diminuindo a resposta no FID. O átomo de carbono do grupo carboxilato (COO) não é ionizado, apreciavelmente, durante a combustão e não é considerado como carbono ativo. Além disso, a existência de diferentes efeitos na combustão, entre cadeia saturada e insaturada, ocorre devido à redução de átomos de hidrogênio nas duplas ligações (CHRISTIE, 1993; VISENTAINER, 2012).

TABELA 3 - TRABALHOS DESENVOLVIDOS QUE UTILIZARAM CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA EM ÓLEOS VEGETAIS

Autor	Ano	Amostra	Temperatura do tratamento térmico	Detector	Objetivo da análise	Conclusões obtidas
Siang <i>et al.</i>	2010	Óleos de palma, soja, oliva, coco, abóbora e farelo de arroz	Não houve	FID	Desenvolvimento da técnica de microextração em fase líquida com suporte de fibra oca seguido da cromatografia gasosa para caracterização de ácidos graxos específicos em óleos vegetais.	O método foi desenvolvido com sucesso. No óleo de palma, as duas técnicas conseguiram identificar os maiores e menores ésteres metílicos de ácidos graxos, o que outras técnicas não tem sensibilidade para fazer.
Ruiz-Samblás <i>et al.</i>	2012	Misturas de azeites de oliva com óleos de girassol, girassol altamente oleico, milho, gergelim, soja e dois óleos de sementes vegetais (não identificados pelo autor)	Não houve	FID acoplado ao MS	Quantificar o azeite de oliva em misturas com óleos vegetais utilizando a padronização multivariada onde a composição de triacilgliceróis foi obtido por cromatografia gasosa.	A técnica de cromatografia em conjunto com a análise multivariada dos dados se mostrou eficaz para obter as percentagens de azeite nas misturas de óleos, assim esta técnica poderia ser utilizada para verificar o cumprimento da rotulagem e controle de qualidade evitando falsificações.
Chen <i>et al.</i>	2014	Óleo de palma coletado após fritura de frango	150, 200 e 250 °C	FID	Verificar a viabilidade de estudar os ésteres metílicos de ácidos graxos do óleo após fritura por meio da cromatografia gasosa.	O método se comportou de forma robusta e viável conseguindo obter uma resolução de isômeros <i>cis</i> e <i>trans</i> de alguns ácidos graxos do óleo de fritura e foi verificado que em altas temperaturas formou-se compostos possivelmente nocivos.
Wenstrup <i>et al.</i>	2014	Óleos de canola e milho	185 °C	FID	Avaliar a composição dos óleos após passarem pela fritura por um novo dispositivo de indução propostos pelos autores.	Dependendo da matriz do óleo, se há maior número de insaturações, o óleo está mais susceptível a reação de oxidação e consequentemente a formação de compostos secundários indesejáveis.
Troya <i>et al.</i>	2015	Óleos de milho, oliva, avelã, semente de uva, amendoim, e girassol	Não houve	FID acoplado a MS	Desenvolver um método de classificação de óleos vegetais com base em perfis de n-alceno obtido por meio da cromatografia gasosa com espectrometria de massa. As áreas dos picos obtidos pelo CG foram utilizados como preditores para a construção de um modelo linear discriminante capaz de classificar o óleo pela sua origem botânica.	Por meio da extração do n-alceno dos óleos por saponificação com hidróxido de potássio etanólico e posterior análise no CG foi possível criar um modelo com grande precisão para classificar os óleos de acordo com a origem botânica.

3.5.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) surgiu como uma ferramenta útil na química analítica moderna. Para a análise de parâmetros de qualidade de lipídeos é uma técnica promissora, que possui vantagens, como a minimização da etapa de preparo da amostra, permitindo a realização de análises diretas, sem uso de solventes orgânicos que são por vezes prejudiciais à saúde e ao meio ambiente (FLATTEN *et al.*, 2005; ELSOHABY *et al.*, 2014). Além destas vantagens, a FTIR possui alta velocidade de detecção, capacidade de detectar vários tipos de componentes e robustez, porém apresenta como desvantagem a não identificação direta dos grupamentos orgânicos, sendo isso realizado por meio de comparação dos dados na literatura (SKOOG *et al.*, 2002; ZHANG *et al.*, 2015).

A região espectral possui um intervalo de número de onda que compreende a radiação aproximadamente entre 12800 a 10 cm^{-1} , que corresponde ao infravermelho. Esta faixa ainda é dividida entre infravermelho próximo (NIR – do inglês, *Near Infrared*), médio (MID – do inglês, *Middle Infrared*) e distante (FAR – do inglês, *Far Infrared*), com limites aproximados conforme Tabela 4.

TABELA 4 - REGIÕES ESPECTRAIS DO INFRAVERMELHO

Região	Intervalo de número de onda ($\tilde{\nu}$) – (cm^{-1})	Região em comprimento de onda (λ) – (nm)	Região de frequência (ν) – (Hz)
Próximo (NIR)	12800 – 4000	780 – 2500	$3,8 \times 10^{14}$ – $1,2 \times 10^{14}$
Média (MID)	4000 – 200	2500 – 5000	$1,2 \times 10^{14}$ – $6,0 \times 10^{12}$
Distante (FAR)	200 – 10	5000 – 100000	$6,0 \times 10^{12}$ – $3,0 \times 10^{11}$

FONTE: SKOOG *et al.* (2002)

Tanto a região do infravermelho próximo e médio tem sido amplamente utilizadas no desenvolvimento de procedimentos analíticos, alternativos aos

tradicionais, para o controle de qualidade de alimentos. Em particular, a região do infravermelho médio fornece uma análise mais completa em aplicações envolvendo identificação de compostos orgânicos, pois nessa região ocorrem essencialmente transições permitidas e existe uma faixa espectral conhecida como região de impressão digital (1650 a 500 cm^{-1}) (SKOOG *et al.*, 2002).

Alterações que possam ocorrer na estrutura e constituição da molécula nesta região resultam em mudanças na distribuição dos picos de absorção do espectro que são relacionadas com a estrutura da molécula. O infravermelho distante tem seu uso mais limitado, é útil principalmente para estudos de compostos inorgânicos, onde as absorções devido a vibrações de estiramento e deformação angular de átomos metálicos e ligantes, tanto inorgânicos como orgânicos, podem ser observados abaixo de 650 cm^{-1} (SKOOG *et al.*, 2002).

Durante a análise de FTIR, a transmissão do sinal ocorre devido um feixe de radiação eletromagnética que engloba a faixa espectral do infravermelho médio e é passado através da amostra de interesse, em que cada uma das espécies moleculares constituintes absorve a radiação infravermelha a um conjunto específico de comprimentos de onda, que pode ser medida (RILEY *et al.*, 2007).

Desta forma, os espectros do FTIR descrevem um sinal químico da amostra contendo informações complexas onde as alterações na posição e intensidade das bandas no espectro estariam associadas às alterações na composição química de uma amostra (ROHAETI *et al.*, 2015). Utilizando a técnica de FTIR, não se pode afirmar qual a composição química exata de uma amostra, entretanto esta ferramenta é muito útil quando se deseja identificar alterações na composição, por meio da comparação entre os grupos funcionais, como também discriminar espécies estreitamente relacionadas, assim, esta técnica tem sido amplamente utilizada no estudo de óleos vegetais (GONÇALVES *et al.*, 2014; POPESCU *et al.*, 2015).

Devido a existência de uma grande dificuldade em identificar os componentes químicos presentes nos espectros, a análise multivariada torna-se uma importante aliada neste processo, facilitando a análise dos dados e obtendo informações mais específicas e confiáveis. Uma das vantagens de usar a quimiometria para interpretação de FTIR é a capacidade de associar o padrão

espectral com informações que poderiam estar ocultas nos espectros das amostras (ROHAETI *et al.*, 2015).

Alguns trabalhos desenvolvidos que utilizaram a técnica de espectroscopia de infravermelho são citados na Tabela 5, destacando os objetivos que estes autores tinham ao realizar esta análise e as conclusões que obtiveram.

TABELA 5 - TRABALHOS DESENVOLVIDOS QUE UTILIZARAM ESPECTROSCOPIA EM ÓLEOS VEGETAIS

Autor	Ano	Amostra	Objetivo da análise	Conclusões obtidas
Moros <i>et al.</i>	2009	Óleo de girassol e óleo de sementes (mix de sementes não detalhadas)	Estudar a degradação térmica de óleos em diferentes temperaturas e tempos de aquecimento utilizando o FTIR-ATR e auxílio da quimiometria como um método de avaliação de qualidade de óleos.	A espectroscopia fornece diversas informações sobre a estrutura e é possível avaliar o grau de alteração a partir do tratamento dos óleos em diferentes temperaturas e tempos de aquecimento. O uso da quimiometria neste caso é uma boa ferramenta para avaliar a capacidade de previsão do modelo.
Pinto <i>et al.</i>	2010	Óleos de girassol, milho e canola	Realizar um estudo da mudança na estrutura dos óleos a partir de um aquecimento direto no ATR cristal onde foi feita uma leitura simultânea ao aquecimento.	Este método se mostrou rápido e eficaz, uma vez que a leitura é feita simultaneamente ao aquecimento e foi possível observar a mudança nas estruturas e formação de compostos.
Zhang <i>et al.</i>	2012	Óleos de milho, Canola, amendoim, soja e óleo de fritura usado.	Padronizar um método para identificação de adulterações em óleos comestíveis com óleo de fritura usado utilizando a espectroscopia e métodos multivariados.	O FTIR separou em 22 regiões de acordo com os picos de absorção e junto com a quimiometria foi possível identificar as adulterações de forma razoável, entretanto a composição exata dos compostos formados após a fritura e a relação entre os espectros dos óleos vegetais e substâncias químicas precisam de um estudo mais aprofundado.
Zahir <i>et al.</i>	2014	Óleos de milho e mostarda	Avaliar a qualidade e mudanças nos óleos após aquecimento e fritura com carboidratos além das mudanças nas características físico-químicas.	O estudo mostrou que a fritura consecutiva causa alterações nas características físico-químicas devido à oxidação e produz compostos que podem ser prejudiciais a saúde. A análise espectroscópica mostrou-se eficaz para esta análise além de reduzir o tempo e consumo de reagentes.

3.6 MÉTODOS ESTATÍSTICOS MULTIVARIADOS

Nas últimas décadas, com o surgimento de técnicas instrumentais computadorizados que geravam uma grande quantidade de dados, fez-se necessário encontrar uma forma de analisar estes dados que simplificasse o tratamento e ao mesmo tempo representar estes dados de uma maneira confiável e rápida. Assim, a análise multivariada se inseriu na química analítica como uma metodologia revolucionária, dando início a uma vasta pesquisa neste novo ramo denominado quimiometria (SENA e POPPI, 2000; VALDERRAMA, 2005).

A quimiometria pode ser definida como a pesquisa e utilização de métodos matemáticos e estatísticos para o tratamento de dados químicos extraindo uma maior quantidade de informações e melhores resultados analíticos (OTTO, 2007).

Nas indústrias de alimentos e químicas, a análise multivariada torna-se essencial quando associada a outras técnicas como espectrométricas e cromatográficas, sendo uma ferramenta capaz de obter dados mais precisos sobre o controle de processos e controle de qualidade dos produtos (SIMÕES, 2008).

De uma maneira geral, as principais ferramentas quimiométricas a serem aplicadas no desenvolvimento de novas estratégias analíticas são, em ordem crescente de modelagem de informação, de classificação não supervisionada ou análise exploratória, com destaque para análise de componentes principais (PCA, do inglês *Principal Components Analysis*) e análise de agrupamento hierárquico (HCA, do inglês *Hierarchical Cluster Analysis*), de classificação supervisionada, destaque-se o método dos mínimos quadrados parciais para análise discriminante (PLS-DA, do inglês *Partial Least Squares – Discriminant Analysis*) e de calibração multivariada, com destaque para o PLS.

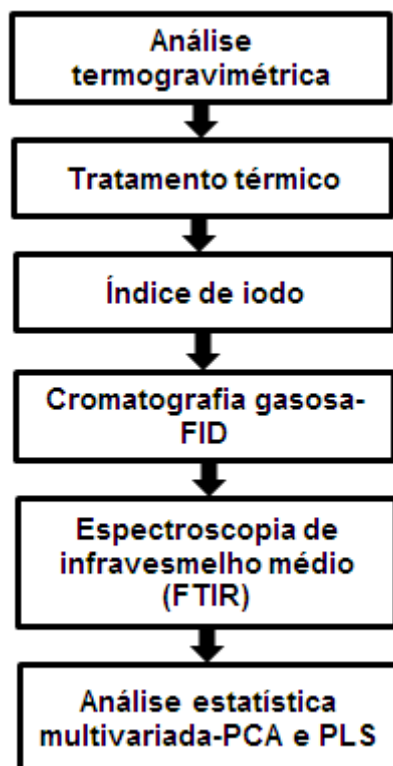
Quando se refere à análise de óleos vegetais comestíveis, a quimiometria tem sido classificada como uma ferramenta eficaz em estudos para identificação de componentes adulterantes em azeites como a utilização de óleos comestíveis de menor qualidade, e também para identificar diferentes tipos de óleos. Além destas aplicações, estudos envolvendo a mudança na composição decorrente a

algum processo como aquecimento, também podem ser encontradas (LIU *et al.*, 2013; TORRECILLA *et al.*, 2013; HU *et al.*, 2014).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A avaliação dos diferentes tipos de óleos vegetais, antes e após tratamento térmico foi realizada por meio de técnicas analíticas. A Figura 2 ilustra o fluxograma de como o projeto foi desenvolvido, com as respectivas metodologias utilizadas.

FIGURA 2 - FLUXOGRAMA DA METODOLOGIA A SER UTILIZADA



4.1 AMOSTRAS

Nove amostras de óleos foram selecionadas para este estudo. Os óleos de soja (*Glycinemax*), canola (*Brasicanapus* L. var. *Oleifera* Moench), milho (*Zeamays*) e girassol (*Helianthusannuus*) são óleos refinados, e óleo de semente

de uva (*Vitis vinífera*), de semente de maracujá (*Passiflora edulis*), gérmen de trigo (*Triticumaestivum*), polpa de abacate (*Persea americana mill*) e amêndoa (*Amygdaluscomunis*) são óleos brutos, extraídos por prensagem a frio. Embora os últimos óleos citados (óleos brutos) tenham um mercado no Brasil em indústrias cosméticas e farmacêuticas, a produção destes óleos ainda não é em grande escala e dessa forma não há a comercialização destes óleos refinados. No entanto, como neste estudo o processo de refino não influencia significativamente nas características a serem analisadas, esta diferença no processo de obtenção foi desconsiderada.

As amostras de óleos foram adquiridas no comércio de Curitiba – Paraná, armazenadas sem exposição da luz, a temperatura ambiente e em local com pouca umidade e em todos os testes as amostras foram analisadas individualmente.

4.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

As análises foram conduzidas em TGA da Netzsch/TG-209/Alemanha, equipamento disponível na Universidade Federal do Paraná - Departamento de Engenharia Química. As condições para esta análise foram determinadas experimentalmente, para que se encontrasse a condição adequada a fim de que houvesse uma boa leitura dos sinais permitindo calcular as perdas de massa. Assim, a análise foi conduzida utilizando aproximadamente 6 mg de amostra, ar sintético foi escolhido como gás de purga, com o intuito de promover possíveis reações oxidativas, fluxo de gás de 20 mL/min, o aquecimento ocorreu entre 25-700 °C a uma taxa de 10 °C/min.

Primeiramente as amostras foram pesadas individualmente na termobalança, em um cadinho de porcelana sem fechamento, onde em seguida este foi colocado no equipamento para que o método seguisse conforme as condições supracitadas.

4.3 TRATAMENTO TÉRMICO DOS ÓLEOS

O tratamento térmico foi realizado com base na temperatura e tempo médio comumente usado por outros autores como Moros *et al.* (2009); Henna-Lu e Tan (2009); Guillén e Uriarte (2012), sendo 180 °C e 8 horas respectivamente, adaptado pelo autor que utilizou um volume de 20 mL de cada amostra de óleo e o aquecimento ocorreu em um bloco aquecedor da marca Marconi, disponível na Universidade Tecnológica Federal do Paraná-Campus de Campo Mourão.

Para que erros experimentais fossem reduzidos, as amostras foram aquecidas no equipamento ao mesmo tempo, em um dia de pouca umidade e sem exposição à luz, para que o tratamento procedesse apenas com interferência da temperatura e oxigênio, onde foi tomado o cuidado de deixar o equipamento em um local onde não tivesse grande alteração no fluxo de oxigênio.

Os óleos recolhidos após o tempo de tratamento foram armazenados em frasco de vidro âmbar até o momento das análises de cromatografia em fase gasosa e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.

4.4 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE IODO (IV)

O índice de iodo (IV) foi determinado conforme método proposto pela Association Official Analytical Chemists - AOCS (1995). Este método quantifica o índice de iodo a partir da composição de ácidos graxos insaturados obtidos pela análise por cromatografia gasosa detecção por ionização de chama. A Equação 1 foi utilizada para a quantificação.

$$\text{Índice de iodo dos triglicerídeos (g I}_2\text{/100 g)} = (\% \text{ ácido palmitoléico} \times 0,950) + (\% \text{ ácido oléico} \times 0,860) + (\% \text{ ácido linoléico} \times 1,732) + (\% \text{ ácido linolênico} \times 2,616) + (\% \text{ ácido gadoléico} \times 0,785) + (\% \text{ ácido erúico} \times 0,723) \quad (1)$$

4.5 CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA-FID

4.5.1 Preparo dos ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAGs)

Para a determinação da composição de ácidos graxos dos lipídios totais das amostras de óleos, primeiramente foram preparados os ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAGs) seguindo a metodologia proposta por Hartman e Lago (1973) adaptada por Maia e Rodrigues Amaya (1993).

A reação de esterificação consiste na obtenção de ésteres a partir da reação entre um ácido carboxílico e um álcool como metanol ou etanol, com formação de água como coproduto. A metodologia proposta por Hartman e Lago (1973) ocorre em duas etapas, saponificação seguida de esterificação. A saponificação ocorre pela reação entre o hidróxido de sódio e os ácidos graxos e após, com a adição do reagente esterificante composto de ácido sulfúrico em metanol e cloreto de amônio, que segundo os autores, este último reagente aumenta a eficiência e diminui efeitos drásticos, pois há um equilíbrio entre o ácido sulfúrico (ou metil hidrogênio sulfato) e o ácido clorídrico formado. Solução de cloreto de sódio (NaCl) é adicionada com a função de neutralizar o ácido sulfúrico e separar a água dos ésteres, que por sua vez formam uma camada menos densa podendo ser recolhida posteriormente.

Inicialmente foram pesados aproximadamente 30 mg de amostra em tubo de 20 mL e adicionado 500 μL do padrão tricosanoato de metila (C23:0) 1mg.mL^{-1} em heptano. Feito isto, o solvente foi evaporado em fluxo contínuo de nitrogênio (N_2), foram adicionados 4 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH) $0,5\text{ mol.L}^{-1}$ em metanol, agitado vigorosamente por 30 segundos seguido de aquecimento em banho a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 minutos. Após o resfriamento, 5 mL de reagente esterificante que é composto de cloreto de amônio (16 g), ácido sulfúrico (24 mL) e metanol (480 mL) foi adicionado e procedeu com a agitação e aquecimento supracitados. Em seguida, 4 mL de solução saturada de cloreto de sódio e 2 mL de isooctano foram adicionados e após cada adição a solução foi agitada por 30 segundos. A solução repousou sob resfriamento por um dia até ser recolhido o

sobrenadante contendo os ésteres metílicos. Os ácidos graxos presentes foram quantificados em relação ao padrão interno tricosanoato de metila (23:0).

4.5.2 Análise cromatográfica

Os ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAGs) foram separados no cromatógrafo a gás (CG) e identificados a partir da comparação do tempo de retenção entre as amostras e os padrões previamente analisados.

O cromatógrafo utilizado é da marca Shimadzu modelo CG-2010 Plus AF (Shimadzu Co., Kyoto, Japão) com auto injetor AOC 20i (Shimadzu, Co., Kyoto, Japão) equipado com injetor capilar *Split/Splitless* a 230 °C com divisão de amostra de 1:50, detector de ionização por chama (FID- do inglês *Flame Ionization Detector*) a 240 °C e controlador de fluxo e pressão automáticos. Coluna capilar com fase 70% cianopropil polisilfenilsiloxano otimizada para EMAG, modelo BPX-70 (60 m X 0,25 mm X 0,25 µm) foi utilizada.

Hidrogênio (H₂) de alto grau de pureza foi utilizado como gás de arraste com fluxo de 1,24 mL.min⁻¹ e velocidade linear de 35,4 cm.s⁻¹. Nitrogênio (N₂) foi utilizado como gás auxiliar (*make-up*) a um fluxo de 30 mL.min⁻¹. A chama do FID foi produzida com ar sintético (300 mL.min⁻¹) e hidrogênio (30 mL.min⁻¹) de alto grau de pureza.

O equipamento está disponível na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), campus de Campo Mourão.

Esta análise contou com 37 padrões de ácidos graxos previamente analisados, relacionados na Tabela 6.

TABELA 6-PADRÕES DE EMAGS UTILIZADOS NA ANÁLISE DE CROMATOGRAFIA GASOSA-FID

Simbologia e Nomenclatura sistemática	
C4:0 - Ácido butírico	C18:2n6c - Ácido linoléicocis
C6:0 - Ácido capróico	C18:3n6 - Ácido linolênico n-6
C8:0 - Ácido caprílico	C18:3n3 - Ácido linolênico n-3
C10:0 - Ácido cáprico	C20:0 - Ácido araquínidico
C11:0 - Ácido undecanóico	C20:1n9 - Ácido eicosanóicocis
C12:0 - Ácido láurico	C21:0 - Ácido heneicosanóico
C13:0 - Ácido tridecanóico	C20:2 - Ácido eicosadienóicocis
C14:0 - Ácido mirístico	C20:3n6 - Ácido eicosatrienóico cis-8,11,14
C14:1 - Ácido miristoléico	C20:4n6 - Ácido araquidônico
C15:0 - Ácido pentadecanóico	C20:3n3 - Ácido eicosatrienóico cis-11,14,17
C15:1 - Ácido pentadecenóico cis-10	C22:0 - Ácido behênico
C16:0 - Ácido palmítico	C22:1n9 - Ácido erúcido
C16:1 - Ácido palmitoléico	C20:5n3 - Ácido Eicosapentaenóico cis-5,8,11,14,17
C17:0 - Ácido heptadecanóico	C23:0 - Ácido tricosanóico
C17:1 - Ácido heptadecenóico cis-10	C22:2 - Ácido docosadienóico cis-13,16
C18:0 - Ácido esteárico	C24:0 - Ácido lignocérico
C18:1n9t - Ácido elaídico	C24:1n9 - Ácido nervônico
C18:1n9c - Ácido oleico	C22:6n3 - Ácido docosahexaenóico cis-4,7,10,13,16,19
C18:2n6t - Ácido linoléicotrans	

A concentração de ácidos graxos em mg.g^{-1} dos lipídeos totais foram quantificadas em relação ao padrão interno tricosanoato de metila (C23:0), comprado da Sigma, e calculado de acordo com o método proposto por Visentainer (2012), utilizando a Equação 2:

$$M_X = (M_p \times A_X \times F_{CT}) / (A_p \times M_A \times F_{CEA}) \quad (2)$$

Onde:

M_X : massa do ácido graxo X em mg.g^{-1} de óleo;

M_p : massa do padrão interno (Pi) em mg;

A_X : área do EMAG X;

F_{CT} : fator de correção teórico;

A_p : área do padrão interno;

M_A : massa da amostra em g;

F_{CEA} : fator de conversão éster metílico para ácido graxo.

4.6 ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Para aquisição dos espectros de MIR utilizou-se um espectrômetro da Bomem-Hartmann & Braun/Canadá, equipado com o acessório de ATR (do inglês *attenuated total reflectance*) de seleneto de zinco (ZnSe). O equipamento está disponível na Universidade Federal do Paraná – Departamento de Química. Os espectros foram coletados no intervalo de comprimento de onda de 4000 à 600 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} e 32 scans. Antes da análise de cada amostra foi realizado um espectro de *background* do ar, sendo o mesmo utilizado para descontar a influência dos componentes do ar no espectro.

Aproximadamente 0,5 mL de cada amostra foram colocadas no cristal de seleneto de zinco para obtenção do espectro. Após cada análise, o cristal foi limpo com etanol para evitar contaminação entre as amostras. As análises foram realizadas em triplicata.

4.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Análise de variância foi aplicada ao índice de iodo e dados cromatográficos utilizando o *software* Assistat 7.7 a um nível de significância de 5%.

Os resultados obtidos foram analisados com o auxílio de ferramentas quimiométricas. As análises foram realizadas usando o programa computacional Pirouette versão 4.5 (Infometrix, EUA) e o *software* OriginPro 2015 foi utilizado para plotagem dos gráficos.

Para o tratamento dos dados espectrais por meio dos métodos de PCA e PLS, foi retirada as faixas do espectro de $\text{v}\tilde{\nu}$ de 4000-3500 e 2750-2000 cm^{-1} , por não apresentar informações significativas e sim, apenas ruídos correspondentes ao elemento ATR, que poderiam interferir nos resultados.

Inicialmente, uma análise exploratória via PCA foi realizada com o objetivo de verificar possíveis tendências de separação e/ou agrupamento das amostras,

efetuar uma seleção de variáveis e identificar a presença de amostras anômalas. Este método foi realizado utilizando os dados obtidos por cromatografia gasosa, separados em grupos de ácidos graxos e os espectros do infravermelho médio.

Modelos de regressão foram desenvolvidos com o objetivo de verificar a potencialidade do uso da espectroscopia de infravermelho médio em estimar o índice de iodo e composição de ácidos graxos, relacionando os espectros com os grupos de ácidos graxos obtidos por cromatografia gasosa. Esses modelos foram obtidos através da ferramenta quimiométrica PLS.

Os dados cromatográficos foram autoescalados enquanto que nos espectros de FTIR aplicou-se a primeira derivada e não foram centrados na média. Os modelos foram avaliados pelos erros: raiz quadrada dos erros médios de calibração (RMSEC, do inglês *Root Mean Square Error of Calibration*) e raiz quadrada dos erros médios de validação cruzada (RMSECV, do inglês *Root Mean Square Error of Cross Validation*).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ÍNDICE DE IODO (IV)

O índice de iodo das respectivas amostras de óleos vegetais sem e com tratamento térmico foram obtidos pelo método de cálculo utilizando os dados cromatográficos (Tabela 7).

TABELA 7- ÍNDICE DE IODO DAS AMOSTRAS DE ÓLEOS VEGETAIS SEM E COM TRATAMENTO TÉRMICO

Óleos vegetais	Índice de iodo - IV (g I ₂ /100 g)	
	Sem tratamento	Com tratamento
Soja	126,48±0,04 ^{cd}	124,78±0,11 ^e
Canola	109,59±0,65 ^l	108,34±0,13 ^m
Girassol	123,59±0,24 ^f	122,78±0,11 ^g
Milho	116,05±0,06 ^j	115,36±0,11 ^j
Maracujá	126,37±0,24 ^{cd}	123,55±0,44 ^f
Abacate	99,09±0,18 ⁿ	97,35±0,05 ^o
Amêndoa	131,11±0,17 ^a	127,06±0,13 ^{bc}
Gérmen de trigo	119,69±0,44 ^h	117,96±0,03 ⁱ
Uva	127,57±0,24 ^b	125,76±0,02 ^d

Resultados representados como média e \pm desvio padrão de três repetições. Letras diferentes representam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

As amostras apresentaram uma faixa de índice de iodo semelhante, com exceção do óleo de abacate que apresentou um índice inferior às demais. De acordo com a Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005, estabelecida pela Agência nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), as amostras de óleo refinadas e o óleo de uva, que são as que estão contidas na legislação, estão de acordo com os parâmetros estabelecidos para o índice de iodo. As demais amostras não presentes no regulamento, apresentaram valores próximos, logo se considera os resultados aceitáveis para este parâmetro.

Quanto aos valores obtidos após tratamento térmico, diferenças significativas ($p < 0,05$) foram verificadas em todas as amostras com exceção da amostra de óleo de milho. Este resultado demonstra que houve uma diminuição no grau de insaturações das amostras.

O IV não leva em conta as diferenças estruturais presentes nos diferentes ácidos graxos, tais como a natureza e posição das duplas ligações na cadeia, disponíveis para a oxidação (BOUAID *et al.*, 2007). Portanto, este parâmetro não é considerado como a melhor maneira de avaliar a estabilidade oxidativa do óleo. Outros testes devem estar presentes para apoiar os resultados e conclusões tiradas a partir da análise do índice de iodo (HENNA-LU e TAN, 2009).

5.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A utilização da termogravimetria pode ser um importante fator na determinação da qualidade de óleos vegetais na utilização dos mesmos em processos industriais. Devido às características dessa análise, como sua alta confiabilidade de resultados e fornecimento de dados em um tempo relativamente curto essa técnica tem sido cada vez mais adotada.

Todas as amostras seguiram um comportamento térmico semelhante, e para representação das mesmas, a Figura 3 demonstra o comportamento do óleo de soja. As demais curvas estão dispostas no Anexo (Figuras 12-19).

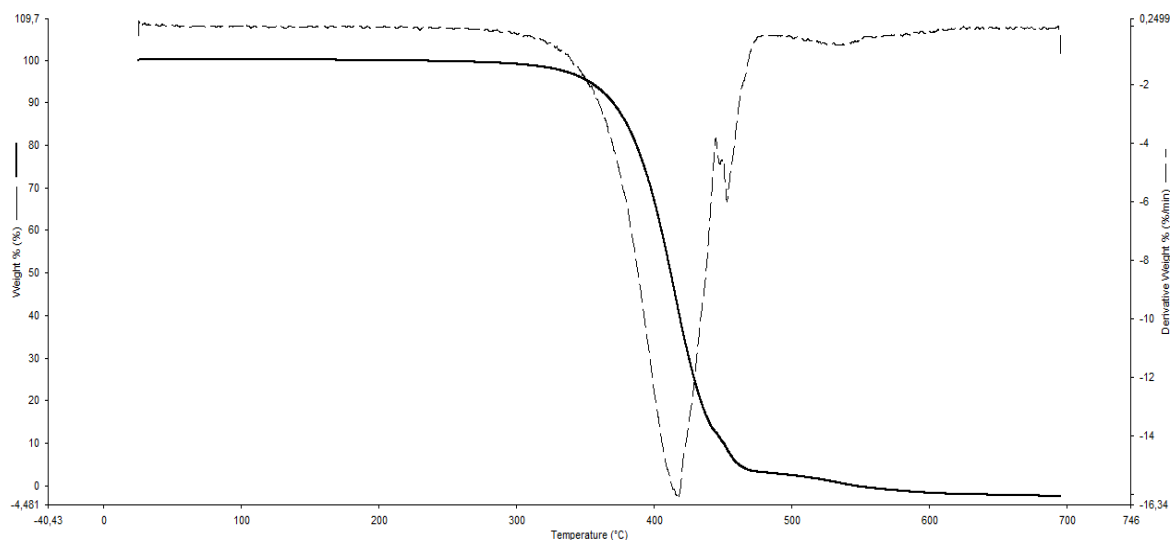


FIGURA 3- CURVA DO TGA (—) E DTG (---) DO ÓLEO DE SOJA A ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO

As amostras se mantiveram estáveis à decomposição até a temperatura de 300 °C e o final da decomposição, que representa a temperatura de estabilidade está em torno de 600 °C.

Por meio da derivada (DTG), é possível observar as etapas de decomposição. Nota-se que em todas as amostras os eventos ocorreram de forma endotérmica, representados por perdas consecutivas de massa. Foi possível verificar a faixa de temperatura de cada evento, assim como as respectivas temperaturas de pico.

As perdas de massa de cada amostra estão relacionadas à composição de ácidos graxos e susceptibilidade destes a decomposição. Santos *et al.* (2002), que analisou o comportamento de alguns óleos vegetais, verificaram a ocorrência de três eventos térmicos, onde, segundo os autores, estes correspondem às perdas de massa de ácidos graxos polinsaturados que ocorreu a uma faixa de 200-380 °C, monoinsaturados a uma faixa de 380-480 °C e saturados entre 480-600 °C, devido as respectivas estruturas serem mais ou menos resistentes a altas temperaturas.

O início da reação de decomposição é caracterizado pela absorção de oxigênio nas moléculas e posterior produção de produtos secundários como hidroperóxidos que são representados por um evento exotérmico devido ao

possível “ganho de massa”. Entretanto, essa produção é dependente de cada estrutura e pode não ser notada pelo fato destes produtos serem altamente instáveis e se decomporem antes de notados e quantificados nesta técnica. Este ganho de massa foi observado por Fonseca e Yoshida (2009).

No presente trabalho, não foram identificados ganhos de massa, corroborando com resultado de autores como Solís-Fuentes *et al.* (2010) e Santos *et al.* (2002). Um dos fatores que podem ter influenciado este resultado é a escolha dos parâmetros de análise, entretanto, como se trata apenas de uma reação com o oxigênio, este efeito não trás influência nos resultados de degradação.

A atmosfera influencia diretamente nos resultados, pois no estudo da decomposição térmica de óleos, é essencial que se utilize uma atmosfera oxidativa, que represente as condições reais quando estes óleos são submetidos ao aquecimento, o que não seria bem representado utilizando uma atmosfera inerte como o nitrogênio. Este efeito foi verificado por Solís-Fuentes *et al.* (2010) que analisaram óleo de semente de rambutan em atmosfera de nitrogênio e oxigênio, e constataram que em atmosfera de oxigênio as faixas de temperatura de decomposição são mais prolongadas comparados às do nitrogênio representando a influencia do oxigênio no processo de decomposição.

Optou-se utilizar ar sintético nesta análise, assim esta atmosfera pode reagir com a amostra representando as temperaturas reais de início da degradação, possíveis eventos endotérmicos e temperatura final da reação.

Os eventos térmicos caracterizados pelas principais perdas de massa ao longo da análise, assim como as respectivas faixas de temperatura que ocorreram e temperatura de pico de cada evento estão dispostos na Tabela 8.

TABELA 8- EVENTOS TÉRMICOS IDENTIFICADOS NA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DE ÓLEOS VEGETAIS

Óleos vegetais	Primeiro evento			Segundo evento			Terceiro evento		
	FT ¹ (°C)	PM ² (%)	T ³ (°C)	FT ¹ (°C)	PM ² (%)	T ³ (°C)	FT ¹ (°C)	PM ² (%)	T ³ (°C)
Soja	379,72 - 443,71	86,66	417,15	445,66 - 448,67	2,69	447,15	449,13 - 458,31	7,15	452,84
Canola	383,92 - 441,11	88,27	414,14	444,85 - 450,09	2,65	448,09	453,71 - 468,24	4,51	458,72
Girassol	401,86 - 436,50	85,10	416,58	442,22 - 446,86	5,49	444,66	451,01 - 458,22	5,27	454,41
Milho	396,72 - 437,57	87,79	413,25	439,66 - 448,55	7,81	443,81	Ni	ni	ni
Maracujá	398,18 - 436,84	85,74	414,05	438,80 - 446,28	5,15	441,39	455,09 - 475,69	4,95	466,01
Abacate	399,88 - 437,73	89,04	416,85	442,72 - 450,51	7,02	446,83	Ni	ni	ni
Amêndoa	396,40 - 421,51	61,21	363,14	422,16 - 428,53	31,93	424,28	455,44 - 464,29	4,55	458,08
Gérmen de trigo	370,67 - 435,22	60,53	414,98	435,22 - 443,74	26,45	438,12	452,89 - 464,08	8,76	457,78
Uva	401,04 - 437,63	85,28	414,53	440,05 - 448,30	11,46	442,72	Ni	ni	ni

ni- Evento não identificado. ¹Faixa de temperatura do evento; ²Perda de massa; ³Temperatura do pico do evento térmico.

Foram identificadas três perdas de massa em quase todas as amostras, exceto para os óleos de milho, abacate e uva, que apresentaram apenas duas principais perdas de massa. O primeiro evento identificado obteve uma perda de massa que variou entre 85,10 e 89,04% para as amostras de óleos de soja, canola, girassol, milho, maracujá, abacate e uva. Como a primeira perda de massa representou a maioria da perda, o segundo e terceiro evento tiveram perdas menos significativas, variando de 2,65 a 11,46% e 4,01 a 7,15% respectivamente para essas amostras.

Os óleos de amêndoa e gérmen de trigo apresentaram comportamento semelhante, onde no primeiro evento obteve uma perda de aproximadamente 60%, segundo evento de aproximadamente 30% e terceiro, com perda que variou entre 4 e 8%.

Três principais perdas de massa foram identificadas por Santos *et al.* (2002) que avaliaram diferentes tipos de óleos vegetais com e sem presença de antioxidantes artificiais, Santos *et al.* (2004) que também avaliaram diferentes tipos de óleos vegetais, Fonseca e Yoshida (2009) que analisaram o comportamento do óleo de linhaça e Dweck e Sampaio (2004) que também avaliaram diferentes óleos vegetais em atmosfera oxidativa.

Os óleos chegaram à completa degradação em temperaturas próximas a 600 °C para todas as amostras, sem presença de resíduos, comportamento esperado devido à composição. A massa restante não quantificada nos principais eventos foi degradada, mas não chegou a representar um evento.

Durante o aquecimento, outra parcela da composição dos óleos vegetais que não são triglicerídeos, representam compostos voláteis e são rapidamente vaporizados devido à instabilidade térmica destes. Estes compostos são formados principalmente pela reação térmica causada aos ácidos graxos insaturados (SANTOS *et al.*, 2004).

Além da composição de ácidos graxos de cada óleo vegetal, outro fator que influencia na resistência a degradação é a presença de antioxidantes que podem ser naturais como os tocoferóis e ácido ferúlico, como também artificiais, como ácido cítrico e TBHQ (tercbutilhidroquinona), que podem ser acrescentados no processamento em quantidades limitadas (SANTOS *et al.*, 2002; MASUCHI *et*

al., 2008). A presença de antioxidantes pode retardar o início da degradação. Nik *et al.* (2005) estudou o comportamento térmico do óleo de palma por meio da termogravimetria quando adicionado as amostras diferentes antioxidantes e concentrações, os autores constataram que a presença de antioxidantes retarda o início do processo de degradação, no entanto a concentração e tipo de antioxidante também influenciaram nos resultados.

5.3 COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS OBTIDOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA-FID

As concentrações dos ésteres metílicos de ácidos graxos foram obtidas a partir da comparação do tempo de retenção com os padrões sintetizados previamente analisados. A Figura 4 demonstra como os cromatogramas das amostras são representados, sendo exemplificado pela amostra de óleo de soja.

A composição de ácidos graxos presentes nas amostras de óleos vegetais com e sem tratamento térmico estão representadas nas Tabelas 9 e 10.

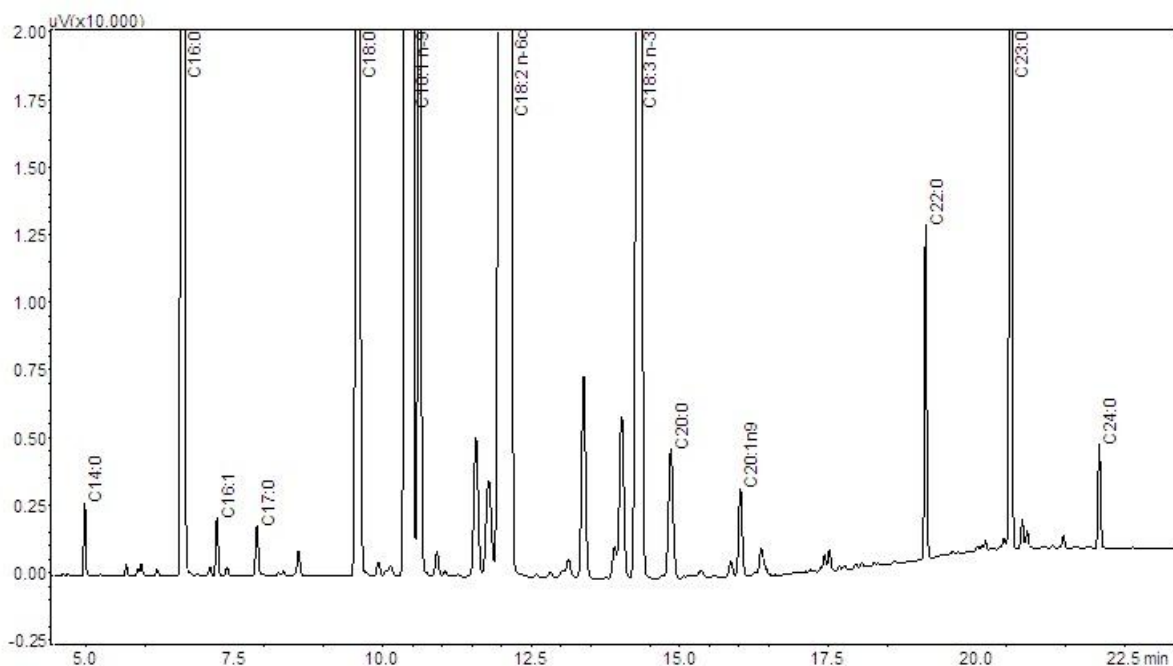


FIGURA 4- CROMATOGRAMA OBTIDO NA ANÁLISE DO ÓLEO DE SOJA

TABELA 9- CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS EM mg.g⁻¹ DOS ÓLEOS VEGETAIS SEM TRATAMENTO TÉRMICO

AGs	Soja	Canola	Girassol	Milho	Maracujá	Abacate	Amêndoa	Gérmen de trigo	Uva
C8:0	ni	ni	ni	ni	ni	2,65±0,21	Ni	2,97±0,24	ni
C10:0	ni	ni	ni	ni	ni	2,18±0,16	Ni	2,80±0,35	ni
C12:0	ni	ni	ni	ni	ni	24,68±1,55	0,23±0,01	37,91±4,78	ni
C14:0	0,59±0,01	0,67±0,06	0,58±0,01	0,40±0,01	0,88±0,02	8,29±0,38	1,11±0,04	12,12±1,09	0,81±0,01
C16:0	108,31±1,04	48,83±3,01	51,67±0,91	138,217±2,29	111,71±1,91	99,68±2,41	131,10±6,41	109,17±5,62	106,65±0,88
C16:1	0,82±0,01	2,23±0,21	0,63±0,02	1,28±0,01	0,82±0,02	1,45±0,09	1,024±0,04	0,84±0,06	0,78±0,01
C17:0	0,75±0,01	0,48±0,02	0,44±0,01	0,76±0,01	0,77±0,01	0,83±0,01	0,92±0,04	0,71±0,02	0,79±0,01
C18:0	36,71±0,41	21,12±0,54	40,29±0,52	21,86±0,27	41,09±0,28	27,96±0,26	43,44±2,45	38,44±0,81	39,53±0,15
C18:1 n-9	225,76±2,85	595,28±34,78	355,16±4,79	368,01±0,21	244,83±3,04	452,77±8,92	262,69±13,61	250,32±10,12	229,38±1,03
C18:2 n-6	512,33±7,47	216,62±16,67	565,38±8,28	540,16±5,15	525,56±8,86	322,74±9,19	647,96±29,61	513,71±29,79	508,26±3,07
C18:3 n-3	48,42±0,69	78,47±7,36	0,97±0,02	7,85±0,35	57,17±1,27	21,66±0,78	80,26±3,19	53,52±4,03	60,24±0,55
C20:0	3,28±0,01	5,66±0,06	2,49±0,05	4,63±0,06	3,49±0,03	7,15±0,03	3,47±0,21	3,088±0,03	3,43±0,02
C20:1 n-9	1,79±0,01	9,67±0,26	1,30±0,03	2,21±0,06	1,87±0,02	8,98±0,05	1,93±0,11	1,87±0,04	1,79±0,01
C20:2	ni	0,39±0,01	ni	ni	ni	ni	Ni	ni	ni
C22:0	4,29±0,05	3,28±0,01	7,78±0,07	1,46±0,11	4,37±0,04	15,97±0,07	4,36±0,24	4,15±0,02	4,31±0,01
C22:1 n-9	ni	0,71±0,01	ni	ni	ni	0,74±0,01	Ni	ni	ni
C22:6 n-6	ni	1,16±0,01	ni	ni	ni	ni	Ni	ni	ni
C24:0	1,53±0,01	1,56±0,01	2,34±0,03	1,66±0,17	1,65±0,06	8,97±0,07	1,56±0,09	1,56±0,01	1,61±0,01

ni- ácido graxo não identificado. Resultados representados como média e ± desvio padrão de três repetições.

TABELA 10- CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS EM mg.g⁻¹ DOS ÓLEOS VEGETAIS COM TRATAMENTO TÉRMICO

AGs	Soja	Canola	Girassol	Milho	Maracujá	Abacate	Amêndoa	Gérmen de trigo	Uva
C8:0	ni	ni	ni	ni	ni	2,08±0,02	Ni	2,27±0,14	ni
C10:0	ni	ni	ni	ni	ni	1,60±0,01	Ni	2,05±0,11	ni
C12:0	ni	ni	ni	ni	ni	21,83±0,39	0,18±0,01	32,48±1,18	ni
C14:0	0,88±0,01	0,73±0,05	0,67±0,02	0,40±0,01	0,82±0,03	8,11±0,18	1,08±0,03	11,41±0,16	0,86±0,02
C16:0	121,77±1,34	55,73±2,91	60,88±2,03	137,89±3,51	107,97±4,88	101,60±2,75	138,91±2,78	108,68±0,52	114,31±3,07
C16:1	0,88±0,01	2,47±0,13	0,73±0,02	1,26±0,01	0,74±0,04	1,39±0,02	0,99±0,02	0,79±0,01	0,79±0,02
C17:0	0,67±0,01	0,52±0,05	0,45±0,02	0,65±0,04	0,55±0,01	0,77±0,02	0,87±0,02	0,63±0,01	0,67±0,01
C18:0	39,26±0,55	22,84±1,25	45,19±1,19	22,04±0,78	38,61±0,70	27,05±0,81	47,03±0,71	37,01±0,42	39,39±1,02
C18:1 n-9	248,35±3,39	663,72±35,02	408,46±12,68	370,87±10,66	230,91±9,1	443,21±11,0	276,93±5,07	244,17±1,64	237,95±5,59
C18:2 n-6	537,41±6,01	233,38±11,31	617,44±20,73	529,62±9,60	467,06±21,71	294,83±7,34	622,03±12,61	474,57±0,11	504,47±12,8
C18:3 n-3	46,72±0,42	77,87±3,12	0,96±0,08	7,69±0,03	46,18±2,07	17,32±0,25	67,72±1,49	44,84±0,33	54,51±3,18
C20:0	3,37±0,05	5,66±0,29	2,65±0,05	4,64±0,13	3,24±0,07	6,23±0,03	3,68±0,04	2,88±0,01	3,18±0,05
C20:1 n-9	1,81±0,05	10,18±0,61	1,19±0,05	1,93±0,16	1,76±0,01	8,13±0,15	1,88±0,03	1,71±0,03	1,56±0,13
C20:2	ni	0,42±0,01	ni	ni	ni	ni	Ni	ni	ni
C22:0	4,13±0,02	3,06±0,03	7,59±0,04	1,51±0,01	3,82±0,21	13,55±0,29	4,22±0,03	3,51±0,03	3,67±0,06
C22:1 n-9	ni	0,65±0,04	ni	ni	ni	0,61±0,01	Ni	ni	ni
C22:6 n-6	ni	1,02±0,02	ni	ni	ni	ni	Ni	ni	ni
C24:0	1,45±0,01	1,35±0,01	2,19±0,01	1,74±0,01	1,44±0,11	7,29±0,08	1,46±0,01	1,28±0,02	1,32±0,01

ni- ácido graxo não identificado. Resultados representados como média e ± desvio padrão de três repetições.

É notório que houve diferença de composição entre os óleos analisados. Para alguns ácidos graxos como ácido palmítico (C16:0), ácido oléico (C18:1 n-9c), ácido linoléico (C18:2 n-6c) e ácido linolênico (C18:3 n-6), que são os que compõe a maioria dos ácidos presentes, a variação foi maior. Outros ácidos graxos foram identificados em apenas algumas amostras, são estes, ácido caprílico (C8:0), ácido cáprico (C10:0), ácido láurico (C12:0), ácido eicosadienóico (C20:2c), ácido erúcico (C22:1 n-9) e ácido docosaheptaenóico (C22:6 c-4,7,10,13,16,19), entretanto estes não representam grandes parcelas comparados às quantidades dos outros ácidos graxos identificados.

A quantidade de ácidos graxos polinsaturados representa a maioria dos ácidos graxos encontrados em todas as amostras, com exceção do óleo de canola em que a maioria quantificada é de monoinsaturados.

Dentre os polinsaturados, o ácido linoléico (C18:2 n-6c) é o que compõe praticamente o total deste grupo em todas as amostras. Este ácido graxo é considerado estritamente essencial, pois não é sintetizado pelo organismo humano, e tem efeito positivo a saúde, graças a seu benefício sobre os lipídios sanguíneos, redução da pressão sanguínea e colesterol sérico (TAPIERO *et al.*, 2002; BERQUIN *et al.*, 2008).

Outro grupo de ácidos graxos essenciais, ômega-3, foi encontrado em quantidades pequenas em todas as amostras, destacando as que possuíram maiores quantidades, óleo de canola (8,06%), amêndoa (6,80%) e uva (6,62%). A maior parte deste grupo é representado pelo ácido linolênico (C18:3 n-3). Este ácido graxo é de fundamental importância à saúde, sendo que a desnutrição deste está relacionada a uma série de anormalidades (SEPPANEN-LAAKSO *et al.*, 2002).

A Tabela 11 apresenta a quantidade de ácidos graxos identificados nas amostras de óleos vegetais sem tratamento térmico reunidos em três grupos (saturados, monoinsaturados e polinsaturados), assim como destaca os grupos de ácidos graxos do tipo ômega-6 e ômega-3. Ainda nesta tabela encontram-se resultados de outros autores que analisaram as mesmas amostras.

TABELA 11- GRUPOS DOS ÁCIDOS GRAXOS QUANTIFICADOS NAS AMOSTRAS DE ÓLEOS VEGETAIS SEM E COM TRATAMENTO TÉRMICO REPRESENTADOS EM % E COMPARAÇÃO COM RESULTADOS DE DEMAIS AUTORES

	%AGS ¹	%AGMI ²	%AGPI ³	%n-6 ⁴	%n-3 ⁵	Conclusão
Após tratamento térmico						
Soja	17,04±0,01 ^{cd}	24,93±0,05 ^{hi}	58,03±0,08 ^a	53,38±0,03 ^{abc}	4,64±0,01 ^f	
Canola	8,33±0,15 ^h	62,7±0,13 ^a	28,97±0,13 ^c	21,62±0,05 ^h	7,31±0,08 ^b	
Girassol	10,41±0,05 ^g	35,74±0,04 ^e	53,84±0,08 ^a	53,76±0,08 ^{abc}	0,08±0,01 ⁱ	
Milho	15,63±0,06 ^e	34,62±0,21 ^f	49,74±0,26 ^{ab}	49,03±0,24 ^e	0,71±0,01 ^h	
Maracujá	17,33±0,15 ^c	25,85±0,08 ^g	56,82±0,23 ^a	51,71±0,22 ^{cd}	5,11±0,01 ^e	
Abacate	19,89±0,02 ^b	47,43±0,02 ^c	32,66±0,01 ^c	30,85±0,02 ^g	2,15±0,09 ^g	
Amêndoa	16,92±0,02 ^{cd}	23,98±0,03 ^j	59,11±0,05 ^a	53,3±0,04 ^{abc}	5,81±0,01 ^d	
Gérmen de trigo	20,88±0,09 ^a	25,48±0,15 ^{gh}	53,64±0,06 ^a	49,01±0,03 ^e	4,63±0,04 ^f	
Uva	14,89±0,54 ^f	21,91±0,73 ^l	50,96±1,83 ^a	45,99±1,65 ^f	4,97±0,17 ^{ef}	

*Valores correspondentes à amostra de óleo de noz, não foram encontrados resultados de óleo de amêndoa. Resultados representados como média e \pm desvio padrão de três repetições. Letras diferentes representam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). ¹AGS: ácidos graxos saturados; ²AGMI: ácidos graxos monoinsaturados; ³AGPI: ácidos graxos polinsaturados; ⁴n-6: ômega 6; ⁵n-3: ômega 3.

A quantidade de ácidos graxos saturados, monoinsaturados e polinsaturados variaram de 8,28-20,12%, 22,51-61,67% e 30,05-61,97% respectivamente.

É importante salientar que as quantidades de ácidos graxos encontrados em cada amostra variam de acordo com a região, plantio das matérias-primas, estágio de maturação, tipo de extração, condições da armazenagem, entre outros fatores. No entanto, mesmo com a variação de matéria-prima de um país para o outro, além dos outros fatores que influenciam, os resultados dos autores apresentados na Tabela 11 corroboram com os resultados obtidos neste estudo.

Mais estudos são encontrados sobre a composição dos óleos de soja, canola, milho e girassol, pois são os óleos comumente utilizados. Poucos estudos foram encontrados sobre os óleos de semente de maracujá, semente de uva, abacate e gérmen de trigo e nenhum estudo foi encontrado demonstrando a composição do óleo de amêndoa, entretanto, para fim de comparação, na Tabela 11 é colocado um estudo sobre o óleo de noz, que foi a matriz oleaginosa que apresentou maior semelhança com a amostra.

Para melhor representação da diferença entre a quantidade de ácidos graxos identificados neste estudo, é demonstrado na Tabela 12 o aumento ou diminuição destes, separados nos três grupos.

TABELA 12- DIFERENÇA ENTRE OS GRUPOS DE ÁCIDOS GRAXOS ANTES E APÓS TRATAMENTO TÉRMICO REPRESENTADOS EM %

Amostras	Diferença de antes e após tratamento térmico		
	%AGS ¹	%AGMI ²	%AGPI ³
Soja	+0,56	+0,76	-1,32
Canola	+0,04	+1,04	-1,08
Girassol	+0,16	+1,03	-1,19
Milho	+0,11	+0,49	-0,6
Maracujá	+0,84	+0,95	-1,78
Abacate	+0,19	+1,35	-1,54
Amêndoa	+1,14	+1,47	-2,61
Gérmen de trigo	+0,76	+0,81	+17,15
Uva	-2,00	-3,06	-11,01

¹AGS: ácidos graxos saturados; ²AGMI: ácidos graxos monoinsaturados; ³AGPI: ácidos graxos polinsaturados

Uma tendência foi obtida entre as amostras, em que a quantidade de ácidos graxos saturados e monoinsaturados tiveram um pequeno aumento, e uma diminuição nos valores de ácidos graxos polinsaturados, com exceção das amostras de gérmen de trigo, onde houve um aumento em todos os grupos e óleos de uva, onde houve uma diminuição em todos os grupos.

A partir da comparação entre os resultados de antes e após tratamento térmico, foi possível verificar que na temperatura e tempo utilizados no tratamento (180 °C e 8 horas), o grupo de ácidos graxos saturados obteve diferença significativa ($p < 0,05$) após tratamento nas amostras de óleo de maracujá, amêndoa, gérmen de trigo e uva. Este resultado representa que este grupo possui maior diferença entre os óleos brutos, ou seja, no processo de degradação houve mudanças na estrutura destes óleos onde foi perceptível um aumento de ácidos graxos saturados a partir da degradação dos demais grupos. Nutricionalmente, isso significa perda de AGs que trazem benefícios à saúde e tecnologicamente são mais instáveis a temperatura, agregando características indesejáveis ao produto.

No grupo dos ácidos graxos monoinsaturados, diferenças foram obtidas nas amostras de óleo de canola, girassol, maracujá, abacate, amêndoa e uva, onde assim como no grupo supracitado, as mudanças na estrutura dos óleos propiciaram a formação deste tipo de ácido graxo. O aumento deste grupo após aquecimento também significa perdas tecnológicas e nutricionais.

Quanto ao grupo dos ácidos graxos polinsaturados, apenas a amostra de gérmen de trigo apresentou diferença significativa. Como este grupo representa a maioria, mesmo que seja o grupo mais afetado pelo aquecimento, para que diferenças significativas pudessem ser quantificadas, uma degradação ainda maior deveria ter ocorrido, no entanto, isso representa uma característica positiva dos óleos devido haver um maior interesse em manter estes tipos de ácidos graxos. Este grupo representa um dos parâmetros mais importantes de qualidade dos óleos e o fato de não ter havido grandes perdas representa que as características nutricionais e tecnológicas não foram grandemente prejudicadas.

Por fim, o grupo de ácidos graxos do tipo ômega-6 apresentou diferença após tratamento apenas na amostra de óleo de uva e no grupo de ômega-3 em todas as amostras, com exceção dos óleos de girassol, milho e abacate.

Corsini e Jorge (2008) estudaram a composição de amostras de óleos de palma, algodão e girassol, ao longo de um processo de fritura que ocorreu a temperatura de 180 °C e tempo total de 25 horas, onde amostras foram recolhidas a cada 5 horas para análise de cromatografia gasosa-FID. Estes autores verificaram que em comparação com a amostra sem tratamento térmico (amostra de tempo 0), a quantidade de ácidos graxos saturados e monoinsaturados teve um ligeiro aumento ao longo do tratamento térmico e que a quantidade de ácido linoléico (C18:2 n-6c) teve uma diminuição de 1,37%, 2,33% e 4,61% para as amostras de óleo de algodão, girassol e palma respectivamente.

É esperado que os primeiros AGs a serem degradados sejam os polinsaturados, devido estarem mais susceptíveis a quebra das duplas ligações com o aumento da temperatura, entretanto, a diminuição destes resulta em uma perda nutricional visto que os principais ácidos que compõem essa classe são o ácido linoléico (C18:2 n-6c) e ácido linolênico (C18:3 n-3), componentes essenciais a alimentação, responsáveis em parte pela diminuição dos efeitos hipercolesterolêmicos causados pelos AGs saturados e monoinsaturados (VASKOVA e BUCKOVA, 2015).

A taxa de degradação dos AGs está relacionada ao número de duplas ligações contidas na cadeia carbônica da molécula, logo, a taxa de degradação aumenta à medida que o número de duplas ligações também aumenta (WENSTRUP *et al.*, 2014).

Óleos vegetais com baixo número de AGs insaturados são mais resistentes a altas temperaturas, no entanto, os altos níveis de AGs saturados reduzem sua utilidade a partir de um ponto de vista nutricional e sanitário. Altos níveis de AGS estão relacionados ao aumento da concentração de lipoproteínas de baixa densidade (LDL), afetando a proporção entre LDL e HDL (lipoproteínas de alta densidade), promovendo o aumento da susceptibilidade de doenças hipercolesterolêmicas. Portanto, é notório que o estudo sobre a influência destes parâmetros é de suma importância, pois desempenham um relevante papel quanto à otimização do desempenho destes materiais (ZAMBIANI *et al.*, 2007; WENSTRUP *et al.*, 2014).

A oxidação lipídica também pode levar a ocorrência da conversão da conformação molecular em ácidos graxos do tipo *trans*, neste estudo não ocorreu

o aparecimento de isômeros *trans* em ambas as amostras com e sem tratamento térmico. A formação destes isômeros em altas temperaturas indica que uma quantidade específica de energia foi requerida para transformar duplas ligações da configuração *cis* para *trans* e quando o número de duplas ligações *cis* aumenta a energia de ativação para isomerização diminui (CHEN *et al.*, 2014). Estes também podem ocorrer devido a um tratamento tecnológico, método e período de armazenamento e tem influência indesejável sobre a qualidade nutricional, segurança e propriedades nutricionais (MACHADO *et al.*, 2012).

Outros estudos que avaliaram o efeito da temperatura obtiveram o aparecimento de isômeros *trans*, quando utilizaram temperaturas acima de 200 °C (CHEN *et al.*, 2014; TSUZUKI *et al.*, 2008).

Devido à escassez de estudos sobre os óleos brutos, como os utilizados neste trabalho, é visto a necessidade de pesquisar melhor sobre a caracterização destes, a fim de que possam ser conhecidas possíveis aplicações e encontrar condições adequadas para processamento.

O conhecimento da composição dos óleos é importante tanto em um ponto de vista tecnológico, visto que dependendo deste parâmetro, as condições para utilização são diferentes, como passar por um processo de aquecimento, emulsificação, cristalização, como também de um ponto de vista nutricional, considerando que alguns ácidos graxos têm propriedades benéficas ao organismo, e são inclusive considerados essenciais à alimentação.

Por meio deste parâmetro, pode-se também determinar com precisão possíveis adulterações, assim como prever a estabilidade destes produtos após processamento (ZAMBIANI *et al.*, 2007).

Ainda sobre a importância nutricional, outros fatores com relação à composição dos ácidos graxos são as razões entre n-6/n-3 e AGS/AGPI. As razões obtidas correspondentes às amostras são apresentadas na Tabela 13.

TABELA 13- RAZÕES ESTABELECIDAS ENTRE n-6/n-3 E AGS/AGPI DAS AMOSTRAS DE ÓLEOS VEGETAIS SEM E COM TRATAMENTO TÉRMICO REPRESENTADOS EM mg.g⁻¹

Óleos vegetais	Sem tratamento térmico		Com tratamento térmico	
	n-6/n-3 ¹	AGS/AGPI ²	n-6/n-3 ¹	AGS/AGPI ²
Soja	10,58±0,01	0,28±0,01	11,50±0,02	0,29±0,01
Canola	2,72±0,04	0,27±0,01	2,95±0,02	0,29±0,01
Girassol	581,06±22,64	0,18±0,01	646,42±32,41	0,19±0,01
Milho	68,98±3,71	0,31±0,01	68,85±1,03	0,31±0,01
Maracujá	9,19±0,05	0,28±0,01	10,11±0,01	0,31±0,01
Abacate	14,91±0,12	0,58±0,01	17,01±0,17	0,61±0,01
Amêndoa	8,07±0,05	0,25±0,01	9,18±0,01	0,29±0,01
Gérmen de trigo	9,61±0,17	0,77±0,42	10,58±0,08	0,39±0,01
Uva	8,37±0,09	0,27±0,01	9,25±0,01	0,29±0,01

Resultados representados como média e \pm desvio padrão de três repetições. ¹Razão entre a quantidade de ômega 6 e ômega 3; ²Razão entre a quantidade de ácidos graxos saturados e ácidos graxos polinsaturados.

Segundo citado por Martin *et al.* (2006) a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO), recomenda que o consumo de ômega-6 e ômega-3 siga uma razão entre 5:1 à 10:1.

Com exceção das amostras de óleo de girassol que obteve uma razão muito superior (581,06±22,64) e óleo de milho que apresentou uma razão menor (68,98±3,71), comparado ao óleo de girassol, mas ainda alto aos níveis recomendados, as demais amostras apresentaram-se dentro ou próximo da faixa de razão recomendada. As razões entre as amostras onde foram realizadas o tratamento térmico seguiram o mesmo padrão das amostras sem tratamento.

Esta razão se dá, devido os ácidos graxos da família n-6 e n-3 competirem pelas enzimas envolvidas nas reações de dessaturação e alongamento da cadeia, enzimas responsáveis pela oxidação de dois carbonos da cadeia, originando uma dupla ligação com a configuração *cis* (dessaturases) e por atuar adicionando dois átomos de carbono à parte inicial da cadeia (alongases). Embora essas enzimas tenham maior afinidade pelos ácidos da família n-3, a conversão do ácido alfa-linolênico (C18:3) em AGPI de cadeia longa é fortemente influenciada pelos níveis de ácido linoléico (C18:2) na dieta (EMKEN *et al.*, 1994; MARTIN *et al.*, 2006).

A razão entre AGS e AGPI não possui uma faixa recomendada, entretanto, em vista dos benefícios dos AGPI já citados neste trabalho, é notório que a razão deve ser baixa, dada a necessidade de diminuir a ingestão de AGS.

5.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO MÉDIO

Os espectros de todas as amostras de óleos vegetais antes e após tratamento térmico são representados na Figura 5.

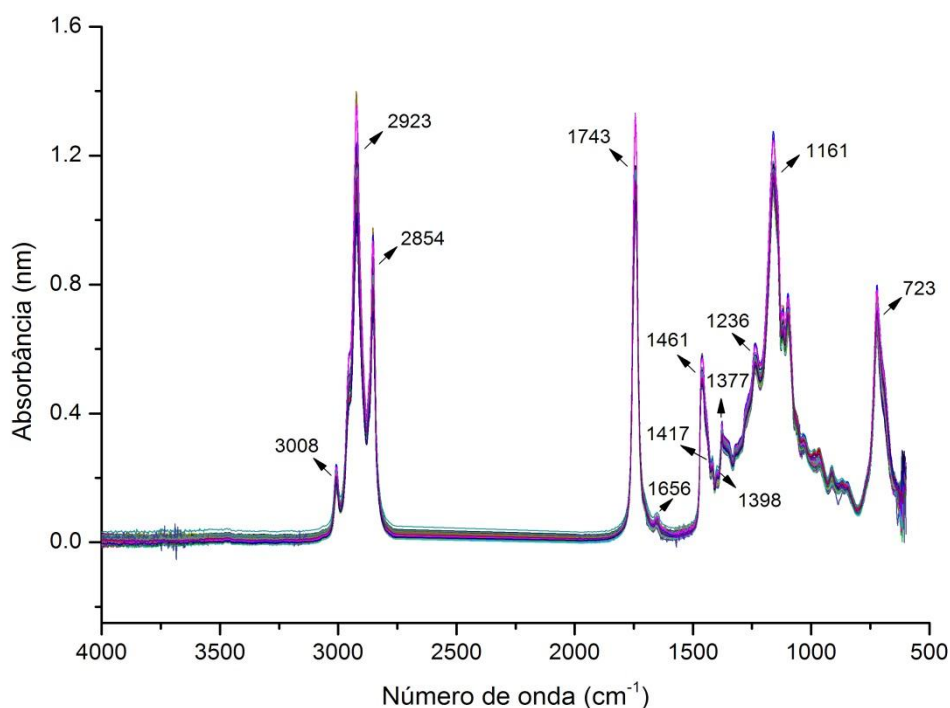


FIGURA 5- ESPECTRO DO INFRAVERMELHO MÉDIO DAS AMOSTRAS DE ÓLEOS VEGETAIS SEM E COM TRATAMENTO TÉRMICO

Como pode ser visto na Figura 4, os espectros de todas as amostras apresentaram posições da banda, intensidade e número de onda bem semelhante.

Na região dos grupos funcionais ($4000\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$) poucas bandas foram encontradas. Dentro desta região, três principais bandas bem definidas foram obtidas entre $\sim 3008\text{-}2854\text{ cm}^{-1}$, caracterizando uma região que segundo Vlachos *et al.* (2006), é conhecida como estiramento de hidrogênio. Entre $\sim 1743\text{-}1656\text{ cm}^{-1}$, dois picos de absorção caracterizam uma região de estiramento de duplas ligações. Outras bandas de deformações e dobramentos são obtidas até $\sim 1377\text{ cm}^{-1}$. Já na região de impressão digital que ocorre entre $1650\text{-}500\text{ cm}^{-1}$, mais bandas foram encontradas, entretanto destaca-se às obtidas em ~ 1236 , 1161 , relacionadas a vibrações de estiramento de grupos éster, e entre $721\text{-}723\text{ cm}^{-1}$, vibração de balanço de CH_2 .

Segundo Moros *et al.* (2009), as pequenas diferenças encontradas entre as amostras antes e após o processo de aquecimento deve-se as diferenças do grau e tipo de insaturação dos grupos acila e seu comprimento.

A Tabela 14 mostra os picos de absorção obtidos das amostras de óleos vegetais, assim como picos obtidos por outros autores, possível grupo orgânico referente ao número de onda e modo de vibração dos mesmos.

TABELA 14- GRUPOS DE COMPOSTOS ORGÂNICOS ENCONTRADOS POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO MÉDIO DE ACORDO COM NÚMERO DE ONDA E MODO DE VIBRAÇÃO

Número de onda (cm^{-1}) (experimental)	Número de onda (cm^{-1})	Grupo orgânico	Modo de vibração
3006-3008	3009 ^{a,b,c}	$=\text{C-H}$ (cis)	Estiramento (<i>stretching</i>)
2921-2923, 2852-2854	2926 ^{a,b,} 2854 ^{a,b,c}	$-\text{C-H}$ (CH_2)	Estiramento (simétrico e assimétrico)
1741-1743	1746 ^a	$-\text{C=O}$ (éster, aldeído, cetona, anidrido)	Estiramento
1650-1656	1654 ^a	C=C (cis)	Estiramento
1461	1465 ^a	$-\text{C-H}$ (CH_2)	Tesoura (<i>scissoring</i>)
1417	1418 ^{a,b}	$=\text{C-H}$ (cis)	Dobramento (<i>bending</i>)
1396-1398	1397 ^a	$=\text{C-H}$ (cis)	Dobramento
1377	1377 ^a	$-\text{C-H}$ (CH_3)	Dobramento (simétrico)
1236, 1161	1238 ^a , 1163 ^a	$-\text{C-O}$ (éster)	Estiramento
721-723	723 ^{a,b}	$-(\text{CH}_2)_n-$	Balanço (<i>rocking</i>)

^aVLACHOS *et al.* (2006); ^bGUILLÉN e CABO (1997); ^cZAHIR *et al.* (2014)

Segundo Guillén e Cabo (1997), as regiões próximas a 3006 e 1654 cm^{-1} , que correspondem ao estiramento da banda *cis* =C-H e estiramento da banda *cis* C=C respectivamente, são regiões mais proeminentes que trazem informações quanto ao índice de iodo, que reflete o número de insaturações. Segundo Che Man e Setiowaty (1999), a região de 3006 cm^{-1} destaca-se por conter maiores informações quanto ao IV. A alta deste índice demonstra que há maior quantidade de ácidos graxos insaturados *cis* e *trans* nas amostras de óleos.

A posição exata da banda e intensidade da detecção é diretamente dependente da composição de ácidos graxos dos óleos (VLACHOS *et al.*, 2006).

As amostras sem tratamento térmico comparadas às com tratamento apresentaram comportamento semelhante, obtendo os mesmos picos de absorção.

Assim como na análise de termogravimetria, não foi identificado a presença de hidroperóxidos formados a partir da degradação térmica, que ocorrem em $\sim 3444\text{ cm}^{-1}$. Compostos existentes em proporções muito baixas apresentam bandas muito fracas que não são detectadas no espectro do infravermelho (GUILLÉN e CABO, 2002).

A banda em $\sim 3008\text{ cm}^{-1}$ tem maior frequência quando na composição dos óleos possui maior quantidade de ácido linoléico e linolênico, do que em óleos que possui maior proporção de ácido oléico (ZAHIR *et al.*, 2014).

6 ANÁLISE MULTIVARIADA

6.1 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)

A Análise de Componentes Principais (PCA) representa uma das ferramentas quimiométricas mais utilizadas. É um método não-supervisionado, que reduz a dimensionalidade da matriz original de dados mantendo o máximo de variabilidade, e permite a visualização do arranjo original das amostras em um espaço n-dimensional, através da identificação das direções em que a maior parte

da informação é mantida, permitindo que a relação entre as variáveis e as observações a serem estudadas, bem como o reconhecimento da estrutura de dados (CAETANO e HEYDEN, 2006).

É, por conseguinte, possível explicar as diferenças nas várias amostras por meio dos fatores obtidos a partir da matriz de correlação generalizada dos conjuntos de dados e, ao mesmo tempo, determinar quais as variáveis que mais contribuem para a diferenciação de tais amostras (JAVIDNIA *et al.*, 2013).

A primeira análise de PCA foi aplicada para avaliar os dados dos principais grupos de ácidos graxos obtidos por meio de cromatografia gasosa (AGS, AGMI e AGPI) das amostras com e sem tratamento térmico (Figura 6).

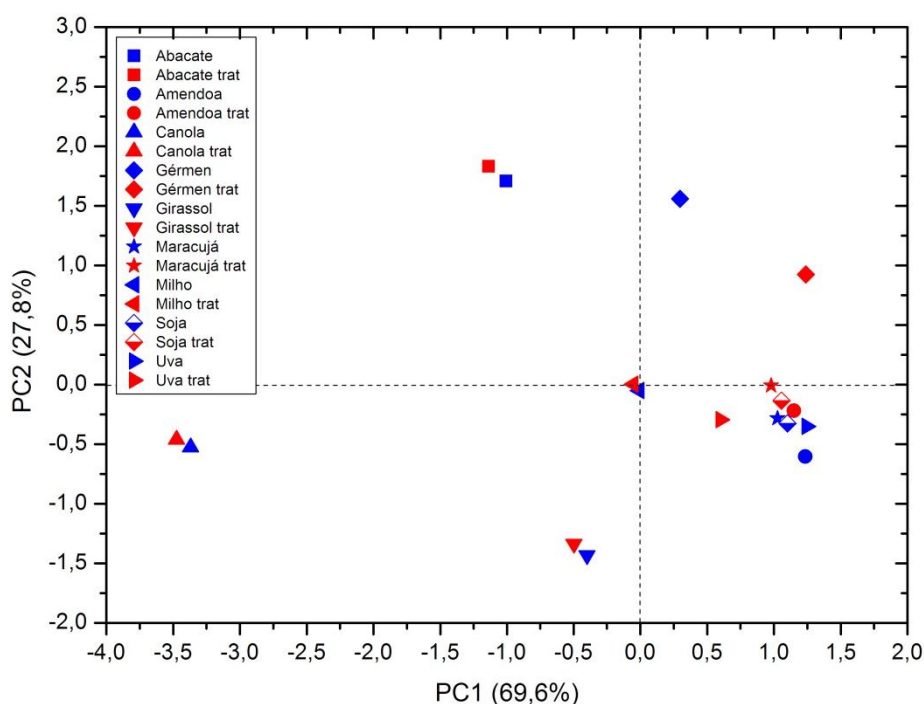


FIGURA 6- ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS DOS GRUPOS DE ÁCIDOS GRAXOS SATURADOS, MONOINSATURADOS E POLINSATURADOS

O primeiro fator foi capaz de explicar 69,6% da variância total e o segundo explicou 27,8%, totalizando 97,4%.

As amostras de óleo de canola foram as que mais se distanciaram das demais amostras (canto esquerdo), o que pode ser explicado pelo fato dessa

amostra apresentar os menores conteúdos de ácidos graxos saturados e polinsaturados e maior conteúdo de monoinsaturados, comparado às outras.

As amostras de óleo de abacate também se separaram (parte superior), o que é explicado por essa amostra ter apresentado os valores mais balanceados de ácidos graxos monoinsaturados e polinsaturados, 46,09 e 34,21% respectivamente. Assim como as amostras de abacate, as de gérmen de trigo também se distanciaram na parte superior, o que pode ser explicado pelo fato de ambas serem as amostras com maiores conteúdos de ácidos graxos saturados.

Também foi possível observar que as amostras com e sem tratamento de todos os óleos não se distanciaram significativamente, demonstrando que não houve grande diferença de composição após o tratamento térmico, com exceção da amostra de gérmen de trigo, que após o tratamento térmico teve um aumento na quantidade de ácidos graxos polinsaturados. Este comportamento não era esperado e pode ter significado algum erro experimental, já que as quantidades de ácidos graxos saturados e monoinsaturados não sofreram grandes alterações.

Para que possíveis diferenças entre as amostras pudessem ser identificadas na análise de espectroscopia, foi aplicada uma segunda análise de PCA (Figura 7).

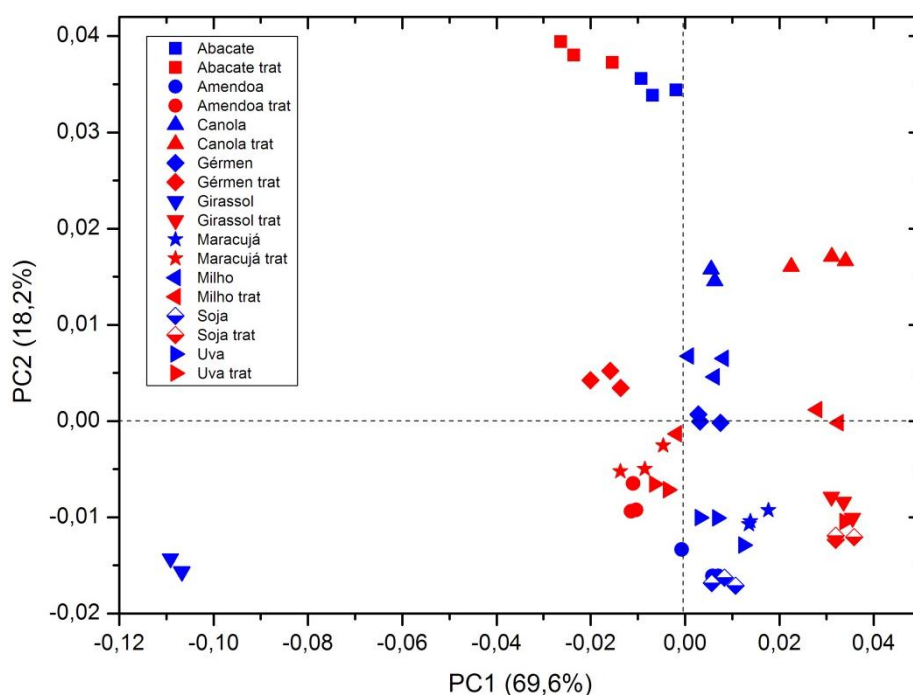


FIGURA 7- ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS DOS DADOS OBTIDOS POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO MÉDIO

O primeiro fator foi capaz de explicar 69,6% da variância total e o segundo explicou 18,2%, totalizando 87,8%. Foi possível observar três principais grupos, um deles (grupo da esquerda) representado pelas amostras de girassol sem tratamento térmico, distanciando-se consideravelmente das demais amostras. Outro grupo que contém as amostras de abacate (grupo superior) com e sem tratamento térmico, e por fim, outro grupo contendo as demais amostras.

Para uma melhor visualização dos resultados, a fim de tentar identificar possíveis diferenças entre as amostras que compõe o segundo e terceiro grupo, outra PCA foi feita retirando a amostra de girassol (Figura 8).

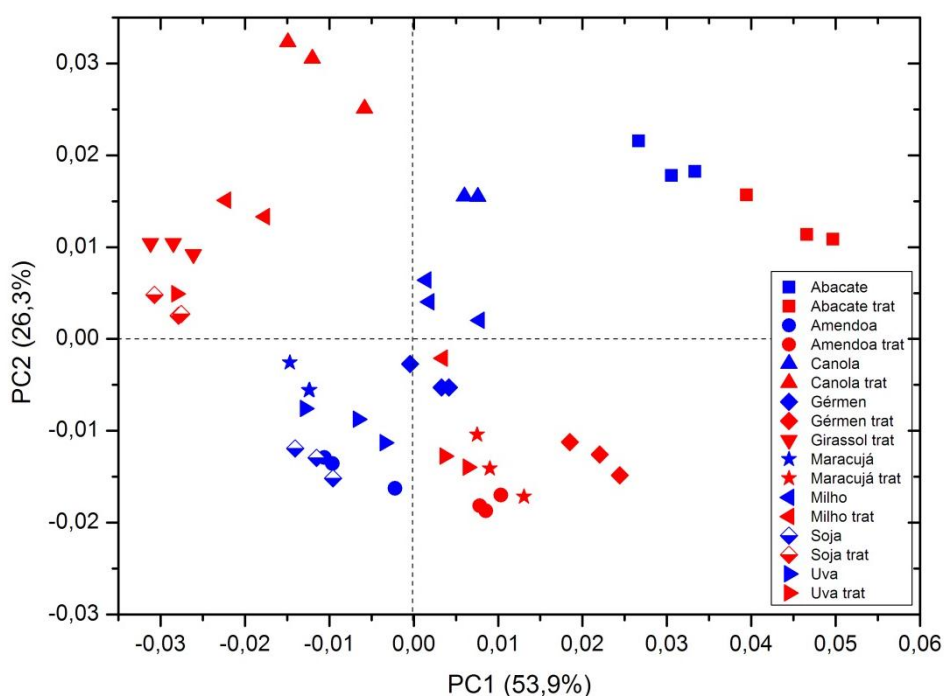


FIGURA 8- ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS DOS DADOS OBTIDOS POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO MÉDIO SEM A AMOSTRA DE GIRASSOL

Nesta análise, o primeiro fator explicou 53,9% da variância total e o segundo 26,3%, totalizando 80,2%. Nota-se que a amostra de óleo de abacate continua diferenciando-se mais em relação as demais. O óleo de canola (parte superior) também se distanciou dos demais grupos. Foi possível observar que houve uma ligeira tendência de separação entre as amostras que passaram por tratamento térmico, confirmando que o aquecimento não gerou grandes diferenças sobre a composição das amostras.

6.2 MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS PARCIAIS (PLS)

O método de regressão PLS é um método de estimação do modelo de regressão linear, baseada na decomposição das matrizes de variáveis resposta e de covariáveis. Este modelo inclui variáveis dependentes e independentes na compressão dos dados e operações de decomposição, onde ambos são

utilizados ativamente na análise dos dados (MORELLATO, 2010; RUIZ-SAMBLÁS *et al.*, 2012).

Por meio deste método de multicomponente, problemas como interferências e sobreposições no espectro podem ser resolvidos. Uma sofisticada aproximação analítica pode ser obtida utilizando toda a região do espectro ao contrário de ter que utilizar uma região específica e bandas isoladas (GAYDOU *et al.*, 2011).

Para que fosse possível prever o índice de iodo e a concentração de ácidos graxos, por grupo, a partir dos dados obtidos no FTIR, utilizou-se o método de calibração multivariada PLS, utilizando os dados dos espectros de todas as amostras que foram obtidos.

Um primeiro modelo foi criado utilizando o método dos mínimos quadrados a fim de tentar estimar o parâmetro físico-químico índice de iodo utilizando os espectros do FTIR (Figura 9). O método da validação cruzada foi utilizado como método de validação, este se baseia na utilização das amostras de calibração para realização da validação a partir do método do *leave on out*, removendo-se uma ou mais amostras do conjunto de calibração e construindo o modelo como anteriormente, repetindo esta etapa até que todas as amostras do conjunto de calibração tenham sido retiradas (FERREIRA *et al.*, 1999).

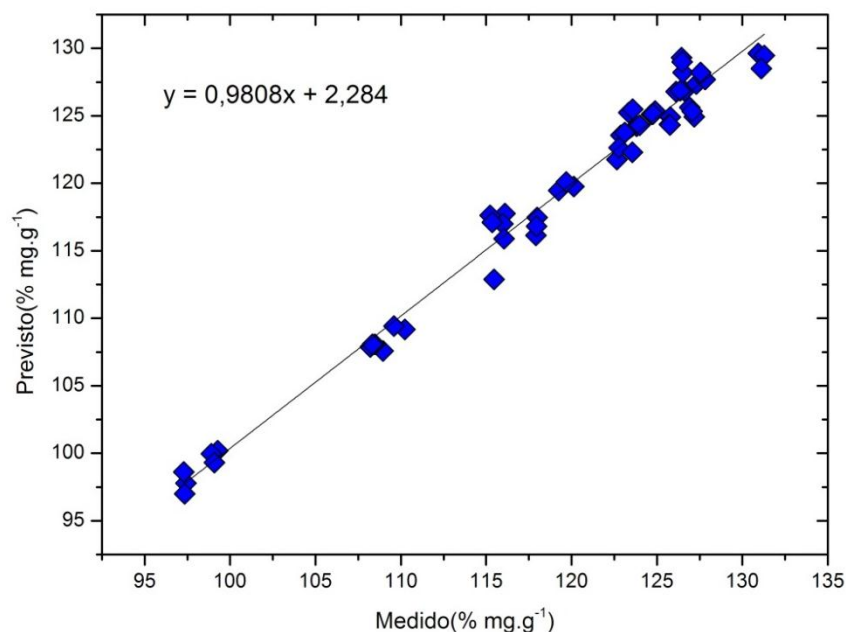


FIGURA 9- MODELO PLS DE PREDIÇÃO DE ÍNDICE DE IODO A PARTIR DOS ESPECTROS DO FTIR

Os dados estatísticos obtidos neste modelo são apresentados na Tabela 15.

TABELA 15- DADOS ESTATÍSTICOS DO PLS PARA O MODELO DO ÍNDICE DE IODO

Modelos	Nº variáveis latentes	RMSECV ^a	R ² calibração ^b	RMSEC ^c
IV	4	1,27	0,99	1,09

^aRaiz quadrada dos erros médios de validação cruzada; ^bCoeficiente de correlação do modelo de calibração; ^cRaiz quadrada dos erros médios de calibração.

Diversos autores tem utilizado este método para verificar a qualidade de óleos e gorduras, criando um modelo que relacione a espectroscopia para estimar parâmetros físico-químicos como o índice de iodo, a fim de facilitar e acelerar rotinas de análises industriais. Che Man e Setiowaty (1999) ao analisar óleo de palma obtiveram um modelo de calibração com raiz quadrada dos erros médios de previsão (RMSEP) de 0,042 e R² de 0,98.

Cox *et al.* (2000) obtiveram em sua pesquisa um RMSECV que variou entre 0,23 e 1,4 no modelo de calibração onde analisaram alguns tipos de óleos vegetais e gorduras.

Adewale *et al.* (2014) obtiveram êxito em seus modelos de calibração na previsão do índice de iodo em diferentes *blends* de resíduos de gordura animal, onde o RMSEP foi de 1,13 e R²= 0,98.

Para os modelos de previsão de composição, utilizou-se além dos dados espectrais, os dados de cromatografia gasosa, separados nos três grupos (AGS, AGMI, AGPI), onde se utilizou a média das concentrações em porcentagem. Ambas as amostras utilizadas neste modelo, são sem tratamento térmico.

O primeiro modelo utilizou o grupo de ácidos graxos saturados (AGS). A Figura 10 mostra os dados previstos pela concentração do grupo de ácidos graxos e espectros (dados medidos).

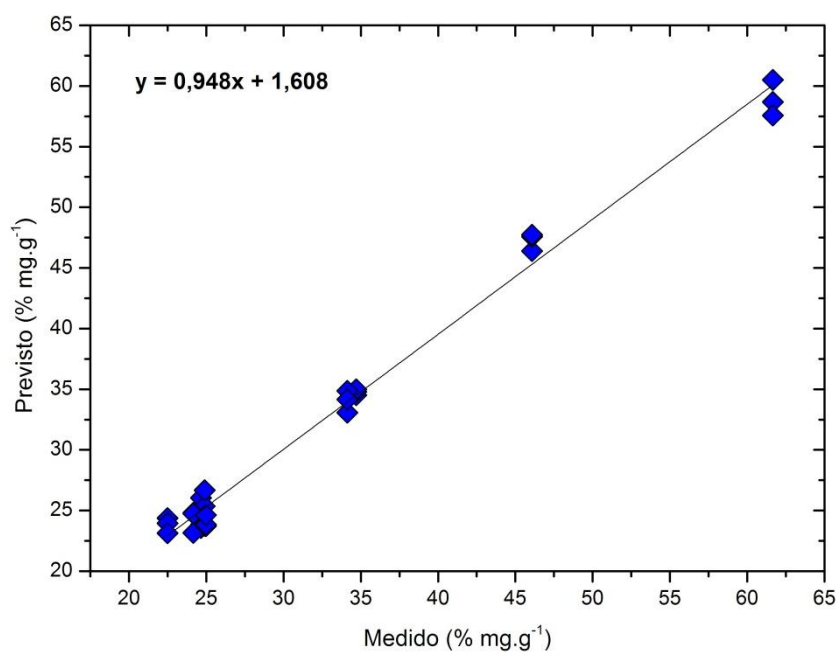


FIGURA 10- MODELO PLS DE PREDIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS SATURADOS A PARTIR DOS ESPECTROS DO FTIR

O segundo modelo considerou os dados das concentrações de ácidos graxos do grupo de monoinsaturados (Figura 11).

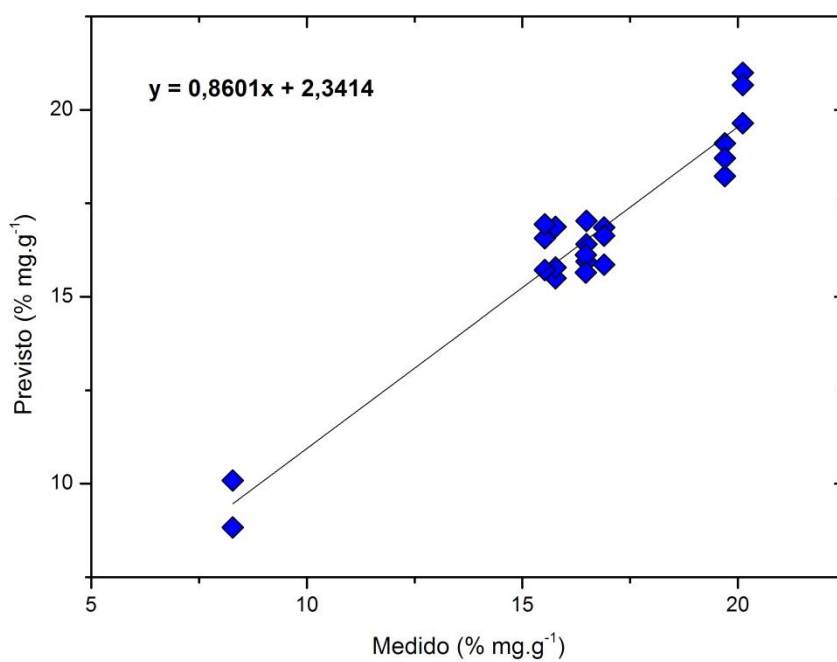


FIGURA 11- MODELO PLS DE PREDIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS MONOINSATURADOS A PARTIR DOS ESPECTROS DO FTIR

O modelo que utilizaria os dados do grupo de ácidos graxos polinsaturados não obteve bons resultados, não sendo representado neste trabalho. Isso pode ser explicado pelo fato deste grupo apresentar maior variação entre os valores e por isso não foi possível criar um bom modelo de calibração.

Os dados estatísticos como o coeficiente de correlação (R^2) de calibração, raiz quadrada dos erros médios de calibração (RMSEC) e raiz quadrada dos erros médios de validação cruzada (RMSECV) dos modelos estão dispostos na Tabela 16.

TABELA 16- DADOS ESTATÍSTICOS DO PLS PARA OS MODELOS DOS GRUPOS AGS E AGMI

Modelos	Nº variáveis latentes	RMSECV ^a	R ² calibração ^b	RMSEC ^c
AGS	4	1,39	0,99	0,90
AGMI	3	0,82	0,98	0,56

^aRaiz quadrada dos erros médios de validação cruzada; ^bCoeficiente de correlação do modelo de calibração; ^cRaiz quadrada dos erros médios de calibração.

Como mostrado na Tabela 16, os coeficientes de calibração variaram entre 0,98 e 0,99, que demonstra um bom ajuste para ambos os modelos, também obtendo um RMSEC ~1,0 para os modelos de IV e AGS. De acordo com esses critérios, os modelos para identificação das amostras analisadas por espectroscopia podem ser utilizados apresentando bons resultados. O número ideal de variáveis latentes (fatores) foi escolhido para evitar um sobre ajuste (*overfitting*) ao utilizar o PLS.

Yang *et al.* (2005), analisaram amostras de óleos vegetais e gorduras utilizando FTIR-MIR, FTIR-NIR e FTIR Raman e criaram um modelo de calibração com o PLS a fim de tentar discriminar as amostras e comparar os métodos. Todos os modelos apresentaram resultados satisfatórios, entretanto o infravermelho médio apresentou-se superior as demais técnicas.

Gurdeniz e Ozen (2009) em sua pesquisa sobre adulterações em óleo de oliva obtiveram um modelo de calibração efetivo apresentando um RMSEC entre 0,48 - 0,78 em diferentes tipos de adulterantes e $R^2 = 0,99$. Rohman e Che Man

(2011) obtiveram bons resultados utilizando o método de PLS na identificação de adulterações em óleo de coco com RMSEC entre 0,37-0,86 e $R^2 = 0,99$.

Visto que os modelos de PLS criados neste trabalho e de outros autores apresentaram resultados satisfatórios na previsão da composição de ácidos graxos, índice de iodo, além de outros parâmetros que podem ser obtidos, pode-se considerar que a calibração multivariada é uma boa opção para análise deste tipo de amostra comparado aos métodos tradicionais.

Por meio deste método é possível criar modelos que sejam capazes de obter os parâmetros desejados em um menor tempo e custo de análise, além de serem gerados poucos resíduos químicos, tendo em vista a necessidade de pouco ou nenhum tratamento prévio da amostra.

7 CONCLUSÃO

Após tratamento térmico foi observado uma diminuição no grau de insaturação das amostras, verificado pela diminuição do índice de iodo. Por meio da cromatografia gasosa, diferenças foram obtidas principalmente nos grupos de AGS e AGMI, e apenas a amostra de gérmen de trigo apresentou diferença no grupo de AGPI. Quanto menor a diferença de polinsaturados representa que as amostras resistiram ao processo de degradação nas condições utilizadas e maior a qualidade deste produto.

A análise de infravermelho médio foi eficaz na identificação das bandas espectrais mais importantes nos óleos, entretanto, as relações após tratamento térmico só puderam ser obtidas utilizando PCA. Como se trata de amostras naturais, a composição e comportamento são influenciados pela origem e forma de cultivo. Devido aos estudos limitados sobre os óleos brutos, tais como os utilizados neste trabalho, é visto a necessidade de pesquisas sobre a caracterização destes, a fim de que possam ser conhecidos possíveis aplicações e encontrar condições adequadas para o processamento.

Tendo em vista os modelos de PLS obtidos, pode-se dizer que espectroscopia de infravermelho médio é uma técnica rápida, que pode ser usada para prever parâmetros como índice de iodo e concentração de ácidos graxos sem necessidade de preparação da amostra.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEWALE, P.; MBA, O.; DUMONT, M. J.; NGADI, M.; COCCIARDI, R. Determination of the iodine value and the free fatty acid content of waste animal fat blends using FT-NIR. **Vibrational Spectroscopy**, v.72, p.72-78, 2014.

ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; DE JONGH, D. C.; JONSHSON, C. R.; LEBEL, N. A.; STEVENS, C. L. **Química Orgânica**. Rio de Janeiro: Guanabara, 2ed, 1976.

ANVISA – Agência da Vigilância Sanitária. Informe Técnico nº 11, de 5 de outubro de 2004. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/ALIMENTOS/informes/11_051004.htm. Acesso em 08/03/2015.

ANVISA – Agência Nacional da Vigilância Sanitária. Resolução de Diretoria Colegiada, RDC nº 270 de de 22 de setembro de 2005. Disponível em: <http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP%5B8994-1-0%5D.pdf>. Acesso em 27/11/2014.

AOCS – AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. 4ed. Champaign, USA, A.O.C.S. 1995.

BAUM, S. J.; KRIS-ETHERTON, P. M.; WILLETT, W. C.; LICHTENSTEIN, A. H.; RUDEL, L. L.; MAKI, K. C.; WHELAN, J.; RAMSDEN, C. E.; BLOCK R. C. Fatty acids in cardiovascular health and disease: A comprehensive update. **Journal of Clinical Lipidology**, v. 6, p. 216-234, 2012.

BARRADAS FILHO, A. O.; BARROS, A. K. D.; LABIDI, S.; VIEGAS, I. M. A.; MARQUES, D. B.; ROMARIZ, A. R. S.; SOUSA, R. M.; MARQUES, A. L. B.; MARQUES, E. P. Application of artificial neural networks to predict viscosity, iodine value and induction period of biodiesel focused on the study of oxidative stability. **Fuel**, v.145, p.127-135, 2015.

BERQUIN, I. M.; EDWARDS, I. J.; CHEN, Y. Q. Multi-targeted therapy of cancer by omega-3 fatty acids. **Cancer Letters**, v.269, p.363-377, 2008.

BHARDWAJ, S.; PASSI, S. J.; MISRA, A. Overview of trans fatty acids: Biochemistry and health effects. **Diabetes e Metabolic Syndrome: Clinical Research e Reviews**, v. 5, p. 161-164, 2011.

BOOKER, C. S.; MANN, J. I. Trans fatty acids and cardiovascular health: translation of the evidence base. **Nutrition, Metabolism e Cardiovascular Diseases**, v. 18, p. 448-456, 2008.

BOUAID, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils. **Fuel**, v.86, p.2596-2602, 2007.

CAETANO, S.; HEYDEN, Y. V. Modelling the quality of enantiomeric separations based on molecular descriptors. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v.84, p.46-55, 2006.

CHE MAN, Y. B.; SETIOWATY, G. Multivariate calibration of Fourier transform infrared spectra in determining iodine value of palm oil products. **Food Chemistry**, v.67, p. 193-198, 1999.

CHEN, Y.; YANG, Y.; NIE, S.; YANG, X.; WANG, Y.; YANG, M.; LI, C.; XIE, M. The analysis of trans fatty acid profiles in deep frying palm oil and chicken fillets with an improved gas chromatography method. **Food Control**, v.44, p.191-197, 2014.

CHOE, E.; MIN, D. B. Chemistry of deep-fat frying oils. **Journal of Food Science**, v. 72, p. 77-86, 2007.

CHRISTIE, W. W. **Preparation of ester derivates of fatty acids for chromatographic analysis**. Advances in Lipid Methodology. Dundee: Oily Press, 1993. e-book. Disponível em: http://lipidlibrary.aocs.org/topics/ester_93/index.htm. Acesso em 27/11/2014.

CONI, E.; PODESTA, E.; CATONE, T. Oxidizability of diferent vegetables oils evaluated by thermogravimetricanalysis. **Thermochimica Acta**, v. 418, p. 11-15, 2004.

CORSINI, M. S.; JORGE, N.; MIGUEL, A. M. R. O.; VICENTE, E. Perfil de ácidos graxos e avaliação da alteração em óleos de fritura. **Química Nova**, v.31, p.956-961, 2008.

COX, R.; LEBRASSEUR, J.; MICHIELS, E.; BUIJS, H.; LI, H.; VAN DE VOORT, F. R.; ISMAIL, A. A.; SEDMAN, J. Determination of iodine value with a Fourier transform-near infrared based global calibration using disposable vials: an international collaborative study. **Journal of the American Oil Chemists'Society**, v.77, p.1229-1234, 2000.

DWECK, J.; SAMPAIO, C. M. S. Analysis of the thermal decomposition of commercial vegetable oils in air by simultaneous TG/DTA. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.75, p.385-391, 2004.

DYER, J. M.; STYMNE, S.; GREEN, A. G.; CARLSSON, A. S. High-value oils from plants. **The Plant Journal**, v.54, p.640-655, 2008.

ELSOHABY, I.; RILEY, C. B.; HOU, S.; McCLURE, J. T.; SHAW, R. A.; KEEFE, G. P. Measurement of serum immunoglobulin G in dairy cattle using Fourier-transform infrared spectroscopy: A reagent free approach. **The Veterinary Journal**, v. 202, p. 510-515, 2014.

EMBRAPA - Empresa brasileira de pesquisa agropecuária. Óleos: Alimentos Funcionais. 2005. Disponível em: <file:///C:/Users/Valeria/Downloads/Oleos-alimentos-funcionais%20(1).pdf> Acesso em 12/02/2015.

EMBRAPA - Empresa brasileira de pesquisa agropecuária. Análise química instrumental e sua aplicação em controle de qualidade de biocombustíveis. 2010. Disponível em: <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/872917/1/CIT03.pdf>> Acesso em 16/02/2015.

EMBRAPA - Empresa brasileira de pesquisa agropecuária. Processamento de óleos vegetais. 2014. Disponível em <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/tecnologia_de_alimentos/arvore/CONT000gc8yujq302wx5ok01dx9lcx1g7v3u.html>. Acesso em 27/02/2015.

EMKEN, E. A.; ADLOF, R. O.; GULLEY, R. M. Dietary linoleic acid influences desaturation and acylation of deuterium-labeled linoleic and linolenic acids in young adult males. **Biochimica et Biophysica Acta**, v.1213, p.277-288, 1994.

FASINA, O. O.; CRAIG-SCHMIDT, COLEEY, Z.; HALLMAN, H. Predicting melting characteristics of vegetable oils from fatty acid composition. **LTW**, v.41, p.1501-1505, 2008.

FENNEMA, O. R.; DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L. **Química de alimentos de Fennema**. 4 ed. Porto Alegre: Artmed, 2010.

FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. O. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**, v. 22, p; 724-731, 1999.

FLATTEN, A.; BRYHNI, E. A.; KOHLER, A.; EGELANDSDAL, B.; ISAKSSON, T. Determination of C22:5 and C22:6 marine fatty acids in pork fat with Fourier transform mid-infrared spectroscopy. **Meat Science**, v. 69, p. 433-440, 2005.

FONSECA, M. M.; YOSHIDA, M. I. Análise térmica do óleo de linhaça natural e oxidado. **Vértices**, v. 11, p. 61-75, 2009.

FONT, R.; REY, M. D. Kinetics of olive oil pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.103, p.181-188, 2013.

GARGANO, A. C. **Estudo da atividade ansiolítica e sedativa do óleo essencial das cascas de frutos de espécies do gênero Citrus**. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas) – Departamento de Farmacologia, Universidade Estadual de São Paulo (UNESP), São Paulo, 2007.

GAYDOU, V.; KISTER, J.; DUPUY, N. Evaluation of multiblock NIR/MIR PLS predictive models to detect adulteration of diesel/biodiesel blends by vegetal oil. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v.106, p.190-197, 2011.

GIRON, D. Applications of thermal analysis and coupled techniques in pharmaceutical industry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 68, p. 335-357, 2002.

GONÇALVES, R. P.; MARÇO, P. H.; VALDERRAMA, P. Thermal edible oil evaluation by UV-Vis spectroscopy and chemometrics. **Food Chemistry**, v.163, p.83-86, 2014.

GUILLÉN, M. D.; CABO, N. Characterization of edible oils and lard by Fourier transform infrared spectroscopy. **JAOCs**, v.74, p.1281-1286, 1997.

GUILLÉN, M. D.; CABO, N. Fourier transform infrared spectra data versus peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils. **Food Chemistry**, v.77, p.503-510, 2002.

GUILLÉN, M. D.; URIARTE, P. S. Aldehydes contained in edible oils of a very different nature after prolonged heating at frying temperature: Presence of toxic oxygenated α , β unsaturated aldehydes. **Food Chemistry**, v. 131, p.915-926, 2012.

GURDENIZ, G.; OZEN, B. Detection of adulteration of extra-virgin olive oil by chemometric analysis of mid-infrared spectral data. **Food Chemistry**, v.116, p.519-525, 2009.

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. Rapid preparation of fatty acid methyl from lipids. **Lab Pract**, v. 22, p. 474-476, 1973.

HENNA-LU, F. S.; TAN, P. P. A comparative study of storage stability in virgin coconut oil and extra virgin olive oil upon thermal treatment. **International Food Research Journal**, v. 16, p. 343-354, 2009.

HU, W.; ZHANG, L.; LI, P.; WANG, X.; ZHANG, Q.; XU, B.; SUN, X.; MA, F.; DING, X. Characterization of volatile components in four vegetable oils by headspace two-dimensional comprehensive chromatography time-of-flight mass spectrometry. **Talanta**, v.129, p.629-635, 2014.

IONASHIRO, M. **Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz, 2005.

JAVIDNIA, K.; PARISH, M.; KARIMI, S.; HEMMATEENEJAD, B. Discrimination of edible oils and fats by combination of multivariate pattern recognition and FT-IR spectroscopy: A comparative study between different modeling methods. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v.104, p.175-181, 2013.

JENNINGS, W.; MITTLEFEHLDT, E.; STREMPLE, P. **Analytical Gas Chromatography**. 2ed. New York: Academic Press, 1997.

KIM, J.; KIM, D. N.; LEE, S. H.; YOO, S. H.; LEE, S. Correlation of fatty acid composition of vegetable oils with rheological behavior and oil uptake. **Food Chemistry**, v.118, p.398-402, 2010.

LIU, T.; ZHOU, Y.; LV, J.; CHEN, Z.; LI, B.; SHI, Y. Authentication of edible vegetable oil and refined recycled cooking oil using a Micro-UV Spectrophotometer based on chemometrics. **Journal American Oil Chemical Society**, v.90, p.1599-1606, 2013.

LUNN, J.; THEOBALD, H. E. **The health effects of dietary unsaturated fatty acids**. British Nutrition Foundation – Nutrition Bulletin, v.31, p.178-224, 2006.

MACHADO, N. F. L.; CARVALHO, L. A. E.; OTERO, J. C.; MARQUES, M. P. M. The auto oxidation process in linoleic acid screened by Raman spectroscopy. **Journal Raman Spectroscopy**, v.43, p.1991-2000, 2012.

MACKAY, S. **Techniques and types of fat used in deep-fat frying: A policy statement and background paper**. The Heart Foundation of New Zealand. 2000.

MAIA, E.L.; RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. Avaliação de um método simples e econômico para a metilação de ácidos graxos com lipídios de diversas espécies de peixes. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 53, p. 27-35, 1993.

MARTIN, C. A.; ALMEIDA, V. V.; RUIZ, M. R.; VISENTAINER, J. E. L.; MATSHUSHITA, M.; SOUZA, N. E.; VISENTAINER, J. V. Ácidos graxos polinsaturados ômega-3 e ômega-6: importância e ocorrência em alimentos. **Revista Nutrição**, v.19, p.761-770, 2006.

MASUCHI, M. H.; CELEGHINI, R. M. S.; GONÇALVES, L. A. G.; GRIMALDI, R. Quantificação de TBHQ (Tercbutilhidroquinona) e avaliação da estabilidade oxidativa em óleos de girassol comerciais. **Química nova**, v.31, p.1053-1057, 2008.

MENAA, F.; MENAA, A.; MENAA, B.; TRÉTON, J. Trans-fatty acids, dangerous bonds for health? A background review paper of their use, consumption, health implications and regulation in France. **European Journal of Nutrition**, v. 52, p. 1289-1302, 2013.

MORELLATO, S. A. **Modelos de regressão PLS com erros heterocedásticos**. 49f. Dissertação (Mestrado em Estatística) – Departamento de Estatística, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

MORISCO, F.; VITAGLIONE, P.; AMORUSO, D.; RUSSO, B.; FOGLIANO, V.; CAPORASO, N. Foods and liver health. **Molecular Aspects of Medicine**.v.29, p.144-150, 2008.

MOROS, J.; ROTH, M.; GARRIGUES, S.; GUARDIA, M. Preliminary studies about thermal degradation of edible oils through attenuated total reflectance mid-infrared spectrometry. **Food Chemistry**, n.114, p.1529-1536, 2009.

MUIK, B.; LENDL, B.; MOLINA-DIAZ, A.; VALCARCEL, M.; AYORA-CANADA, M. J. Two-dimensional correlation spectroscopy and multivariate curve resolution for the study of lipid oxidation in edible oils monitored by FTIR and FT-Raman spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, v.593, p.54-67, 2007.

NAZ, S.; SIDDIQI, R.; SHEIKH, H.; SAYEED, S. A. Deterioration of olive, corn and soybean oils due to air, light heat and deep-frying. **Food Research International**, v.38, p.127-134, 2005.

NIK, W. B. W.; ANI, F. N.; MASJUKI, H. H. Thermal stability evaluation of palm oil as energy transport media. **Energy Conversion and Management**, v.46, p.2198-2215, 2005.

O'BRIEN, R. D. **Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications**. Pennsylvania: Technomic Publishing Company, 1998.

OCHOCKA, R. J., WESOŁOWSKI, M., LAMPARCZYK, H. Thermal analysis supported by principal component analysis of essential oil samples. **Termochimica Acta**, v.173, p. 199-210, 1992.

ONTANÓN, I.; SANZ, A.; ESCUDERO, A.; MARCOS, S.; FERREIRA, V.; GALBÁN, J.A modified commercial Gas Chromatograph for the continuous monitoring of the thermal degradation of sunflower oil and off-line Solid Phase Extraction Gas Chromatography Mass Spectrometry characterization of released volatiles. **Journal of Chromatography A**, v. 1388, p.52-59, 2015.

OSTERMANN, A. I.; MULLER, M.; WILLENBERG, I.; SCHEBB, N. H. Determining the fatty acid composition in plasma and tissues as fatty acid methyl esters using gas chromatography – a comparison of different derivatization and extraction procedures. **Prostaglandins, Leukotrienes and Essential Fatty Acids**, v. 91, p. 235-241, 2014.

OTTO, M. **Chemometrics: statistics and computer application in analytical chemistry**. 2ed, p. 328. Weinheim: Wiley-VCH, 2007.

PARK, J. R.; LEE, D. S. Detection of adulteration in olive oils using triacylglycerols compositions by high temperature gas chromatography. **Bull Korean Chemical Society**, v.24, p.527-530, 2003.

PINTO, R. C.; LOCQUET, N.; EVELEIGH, L.; RUTLEDGE, D. N. Preliminary studies on the mid-infrared analysis of edible oils by direct heating on an ATR diamond crystal. **Food Chemistry**, n.120, p. 1170-1177, 2010.

POPESCU, R.; COSTINEL, D.; DINCA, O. R.; MARINESCU, A.; STEFANESCU, I.; IONETE, R. E. Discrimination of vegetable oils using NMR spectroscopy and chemometrics. **Food Control**, v.48, p. 84-90, 2015.

POULLI, K. I.; MOUSDIS, G. A.; GEORGIU, C. A. Monitoring olive oil oxidation under thermal and UV stress through synchronous fluorescence spectroscopy and classical assays. **Food Chemistry**, v.117, p.499-503, 2009.

RIBANI, M.; BATTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v.27, p. 771-780, 2004.

RILEY, C. B.; McCLURE, J. T.; LOW-YING, S.; SHAW, R. A. Use of Fourier transform infrared spectroscopy for the diagnosis of failure of transfer of passive immunity and measurement of immunoglobulin concentrations in horses. **Journal of Veterinary Internal Medicine**, v. 21, p. 828-834, 2007.

ROHAETI, E.; RAFI, M.; SYAFITRI, U. D.; HERYANTO, R. Fourier transform infrared spectroscopy combined with chemometrics for discrimination of *Curcuma longa*, *Curcuma xanthorrhiza* and *Zingiber cassumunar*. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v.137, p.1244-1249, 2015.

ROHMAN, A.; CHE MAN, Y. B. The use of Fourier transform mid infrared (FT-MIR) spectroscopy for detection and quantification of adulteration in virgin coconut oil. **Food Chemistry**, v.129, p.583-588, 2011.

RUIZ-NÚÑES, B.; KUIPERS, R. S.; LUXWOLDA, M. F.; GRAAF, D. J.; BREEUWSMA, B. B.; DIJCK-BROUWER, D. A. J.; MUSKIET, F. A. J. Saturated fatty acid (SFA) status and SFA intake exhibit different relations with serum total cholesterol and lipoprotein cholesterol: a mechanistic explanation centered around lifestyle-induced low-grade inflammation. **Journal of Nutritional Biochemistry**, v. 25, p. 304-312, 2014.

RUIZ-RODRIGUEZ, A.; REGLERO, G.; IBANES, E. Recent trends in the advanced analysis of bioactive fatty acids. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v.51, p.305-326, 2010.

RUIZ-SAMBLÁS, C.; MARINI, F.; CUADROS-RODRÍGUEZ, L.; GONZÁLEZ-CASADO, A. Quantification of blending of olive oils and edible vegetable oils by triacylglycerol fingerprint gas chromatography and chemometric tools. **Journal of Chromatography B**, v.910, p.71-77, 2012.

SAAD, B.; WAI, W. T.; LIM, B. P. Comparative study on oxidative decomposition behavior of vegetable oils and its correlation with Iodine value using thermogravimetric. **Journal of Oleo Science**, v. 57, p. 257-261, 2008.

SANIBAL, E. A. A.; MANCINI-FILHO, J. Perfil de ácidos graxos trans de óleo e gordura hidrogenada de soja no processo de fritura. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24 , p. 27-31, 2004.

SANTOS, J. C. O.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G.; PRASAD, S.; SANTOS, A. V. Thermal stability and kinetic study on thermal decomposition of commercial

edible oils by thermogravimetry. **Journal of Food Science**, v.67, p.1393-1398, 2002.

SANTOS, J. C. O.; SANTOS, I. M. G.; CONCEIÇÃO, M. M.; PORTO, S. L.; TRINDADE, M. F. S.; SOUZA, A. G.; PRASAD, S.; FERNANDES, V. J. ARAÚJO, A. S. Thermo analytical, kinetic and rheological parameters of comercial edible vegetable oils. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 75, p. 419-428, 2004.

SANTOS, J. C. O.; SOUZA, A. G. Kinetic parameters on thermal degradation of edible vegetable oils by thermogravimetric data. **Journal of Engineering and Applied Sciences**, v.2, p.501-503, 2007.

SEDMAN, J.; VOORT, F. R. V.; ISMAIL, A. A.; MAES, P. Industrial validation of Fourier transform infrared *trans* and iodine value analyses of fats and oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 75, p.33-39, 1998.

SENA, M. M.; POPPI, R. J. Avaliação do uso de métodos quimiométricos em análise de solos. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 547-556, 2000.

SEPPANEN-LAAKSO, T.; LAAKSO, I.; HILTUNEN, R. Analysis of fatty acids by gas chromatography, and its relevance to research on health and nutrition. **Analytica Chimica ACTA**, v.465, p.39-62, 2002.

SHAO, P.; SUN, P.; YING, Y. Response surface optimization of wheat germ oil yield by supercritical carbon dioxide extraction. **Food and Bioproducts Processing**, v.86, p.227-231, 2008.

SIANG, G. H.; MAKAHLEH, A.; SAAD, B.; LIM, B. P. Hollow fiber liquid-phase microextraction coupled with gas chromatography-flame ionization detection for the profiling of fatty acids in vegetable oils. **Journal of Chromatography A**, v.1217, p.8073-8078, 2010.

SILVA, M. S.; FOLETTO, E. L.; ALVES, S. M.; DANTAS, T. N. C.; NETO, A. A. D. New hydraulic biolubricants based on passion fruit and moringa oils and their epoxy. **Industrial Crops and Products**, v.69, p.362-370, 2015.

SIMÕES, S. S. **Desenvolvimento de métodos validados para a determinação de captopril usando espectrometria NIRR e calibração multivariada**. 83f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5.ed. São Paulo: Bookman, 2002.

SOLÍS-FUENTES, J. A.; CAMEY-ORTÍZ, G.; HERNANDEZ-MENDEL, M. R.; PÉREZ-MENDOZA, F.; DURÁN-DE-BAZÚA, C. Composition, phase behavior and thermal stability of natural edible fat from rambutan (*Nephelium lappaceum* L.) seed. **Bioresource Technology**, v.101, p.799-803, 2010.

SUDHEENDRAN, S.; CHANG, C. C.; DECKELBAUM, R. J. N-3 vs. saturated fatty acids: Effects on the arterial wall. **Prostaglandins, Leukotrienes and Essential Fatty Acids**, v. 82, p. 205-209, 2010.

TAPIERO, H.; BA, G. N.; COUVREUR, P.; TEW, K. D. Polyunsaturated fatty acids (PUFA) and eicosanoids in human health and pathologies. **Biomedicine e Pharmacotherapy**, v.56, p.215-222, 2002.

TORRECILLA, J. S.; CANCELLA, J. C.; MATURE, G.; DÍAZ-RODRÍGUEZ, P.; FLORES, A. I. Self-organizing maps based on chaotic parameters to detect adulterations of extra virgin olive oil with inferior edible oils. **Journal of Food Engineering**, v118, p.400-405, 2013.

TOSCANO, G.; RIVA, G.; PEDRETTI, E. F., DUCA, D. Vegetable oil and fat viscosity forecast models based on iodine number and saponification number. **Biomass and Bioenergy**, v.46, p.511-516, 2012.

TRANCHIDA, P. Q.; DONATO, P.; DUGO, P.; DUGO, G.; MONDELLO, L. Comprehensive chromatographic methods for the analysis of lipids. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 26, p.191-205, 2007.

TROYA, F.; LERMA-GARCÍA, M. J.; HERRERO-MARTÍNEZ, J. M.; SIMÓ-AFONSO, E. F. Classification of vegetable oils according to their botanical origin using n-alkane profiles established by GC-MS. **Food Chemistry**, v.167, p.36-39, 2015.

TSUZUKI, W.; NAGATA, R.; YUNOKI, R.; NAKAJIMA, M.; NAGATA, T. cis/trans-Isomerisation of triolein, trilinolein and trilinolenin induced by heat treatment. **Food Chemistry**, v.108, p.75-80, 2008.

VALDERRAMA, P. **Avaliação de figuras de mérito em calibração multivariada na determinação de parâmetros de controle em indústria alcooleira por espectroscopia no infravermelho próximo**. 135f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Setor de Química Analítica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

VASKOVA, H.; BUCKOVA, M. Thermal degradation of vegetable oils: spectroscopic measurement and analysis. **Procedia Engineering**, v.100, p.630-635, 2015.

VECCHIO, S.; CAMPANELLA, L.; NUCCILLI, A.; TOMASSETTI, M. Kinetic study of thermal breakdown of triglycerides contained in extra-virgin olive oil. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.91, p.51-56, 2008.

VILLA-RODRÍGUEZ, J. A.; MOLINA-CORRAL, J.; AYALA-ZAVALA, F. F.; OLIVAS, G. I.; GONZÁLEZ-AGUILAR, G. A. Effect of maturity stage on the content of fatty acids and antioxidant activity of “Hass” avocado. **Food Research International**, v.44, p.1231-1237, 2011.

VISENTAINER, J. V.; FRANCO, M. R. B. **Ácidos graxos em óleos e gorduras: identificação e quantificação**. 1 ed. São Paulo: Varela, 2006.

VISENTAINER, J. V. Aspectos analíticos da resposta do detector de ionização em chama para ésteres de ácidos graxos em biodiesel e alimentos. **Química Nova**, v.35, p.274-279, 2012.

VLACHOS, N.; SKOPELITIS, Y.; PSAROUDAKI, M.; KONSTANTINIDOU, V.; CHATZILAZAROU, A.; TEGOU, E. Applications of Fourier transform-infrared spectroscopy to edible oils. **Analytica Chimica Acta**, v.573, p.459-465, 2006.

WENSTRUP, M. J.; PLANS, M.; RODRIGUEZ-SAONA, L. E. Effect of a novel induction food-processing device in improving frying oil quality. **International Journal of Food Science e Technology**, v.49, p.2223-2229, 2014.

WESOLOWSKI, M., ERECINSKA, J. Thermal analysis in quality assessment of rapeseed oils. **Thermochimica Acta**, v.323, p. 137-143, 1998.

WINTER, C. M. G; YAMAMOTO, C. I.; BAGGIO, S. R.; MOREIRA, J. T.; DE FREITAS, R. J. S. Determinação de ácidos graxos *trans* em batata palha comercializada na cidade de Curitiba - PR. **Boletim do Centro de Pesquisas de Processamento de Alimentos**, v. 24, p. 475-489, 2006.

YANG, H.; IRUDAYARAJ, J.; PARADKAR, M. M. Discriminant analysis of edible oils and fats by FTIR, FT-NIR and FT-Raman spectroscopy. **Food Chemistry**, v.93, p.25-32, 2005.

ZAHIR, E.; SAEED, R.; HAMEED, M. A.; YOUSUF, A. Study of physicochemical properties of edible oil and evaluation of frying oil quality by Fourier Transform-Infrared (FT-IR) Spectroscopy. **Arabian Journal of Chemistry**, *In Press*, 2014. DOI: 10.1016/j.arabjc.2014.05.025. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535214001014#>>. Acesso em: 02/03/2015.

ZAMBIANI, R. C.; PRZYBYLSKI, R.; ZAMBIANI, M. W.; MENDONÇA, C. B. Fatty acid composition of vegetable oils and fats. **B.CEPPA**, v.25, p.111-120, 2007.

ZENG, A. X.; CHIN, S. T.; NOLVACHAI, Y.; KULSING, C.; SIDISKY, L. M.; MARRIOTT, P. J. Characterization of capillary ionic liquid columns for gas chromatography – mass spectrometry analysis of fatty acid methyl esters. **Analytica Chimica Acta**, v. 803, p. 166-173, 2013.

ZHANG, Q.; LIU, C.; SUN, Z.; HU, X.; SHEN, Q.; WU, J. Authentication of edible vegetable oils adulterated with used frying oil by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Food Chemistry**, n.132, p.1607-1613, 2012.

ZHANG, X.; LIU, H.; REN, J.; LI, J.; LI, X. Fourier transform infrared spectroscopy quantitative analysis of SF₆ partial discharge decomposition components.

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 136, p. 884-889, 2015.

ANEXOS

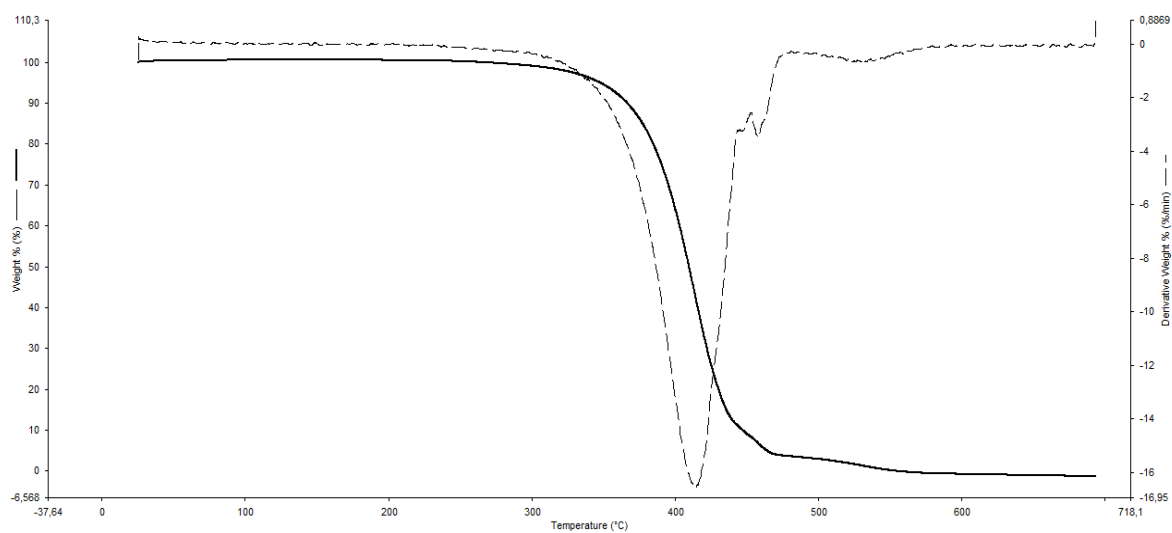


FIGURA 12- CURVA DO TGA (—) E DTG (---) DO ÓLEO DE CANOLA A ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO

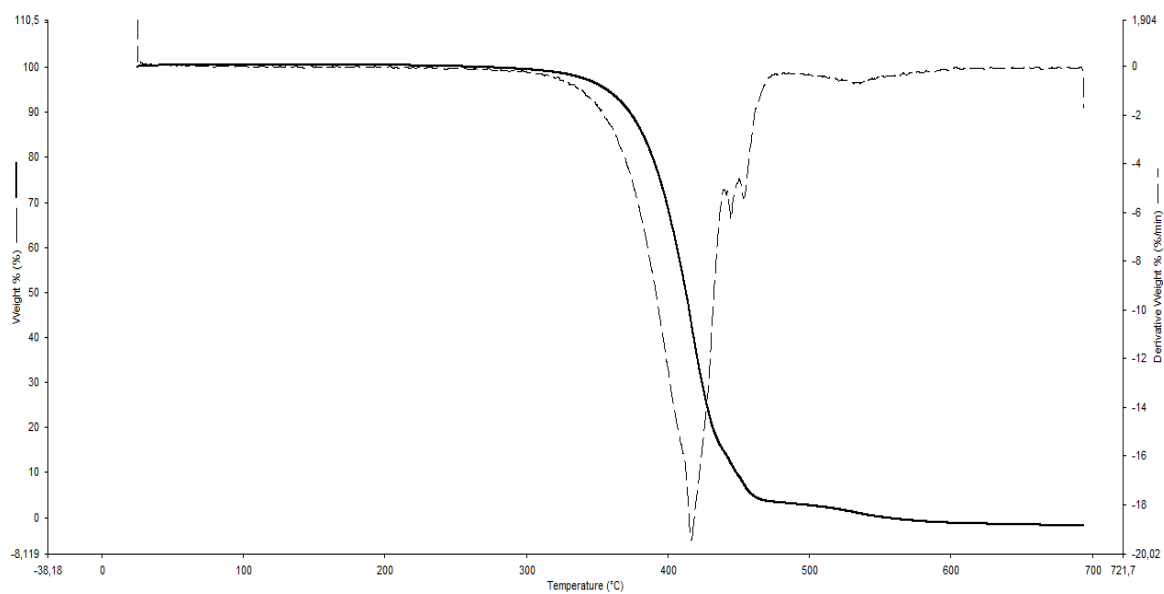


FIGURA 13- CURVA DO TGA (—) E DTG (---) DO ÓLEO DE GIRASSOL A ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO

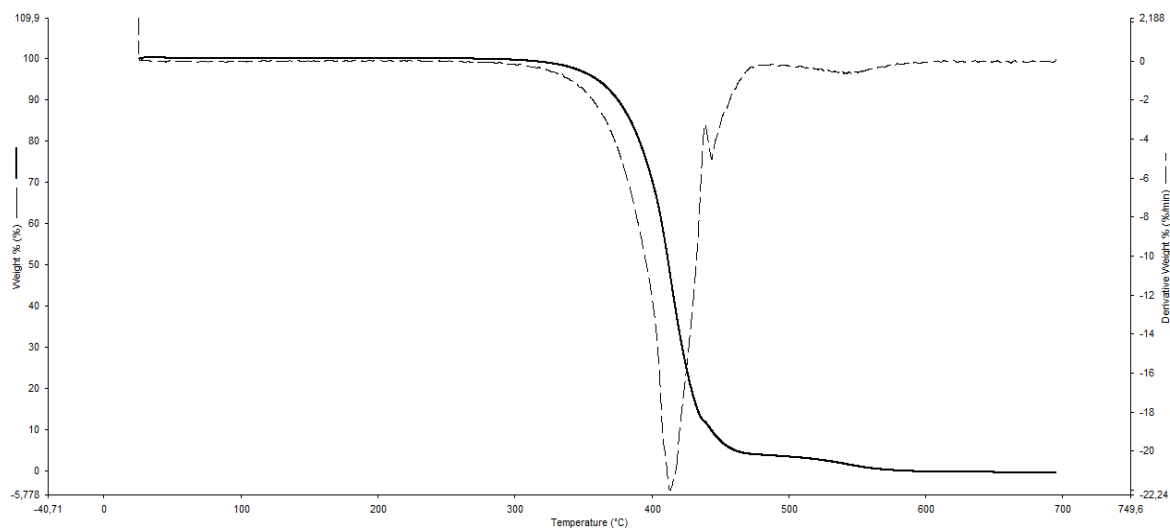


FIGURA 14- CURVA DO TGA (—) E DTG (---) DO ÓLEO DE MILHO A ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO

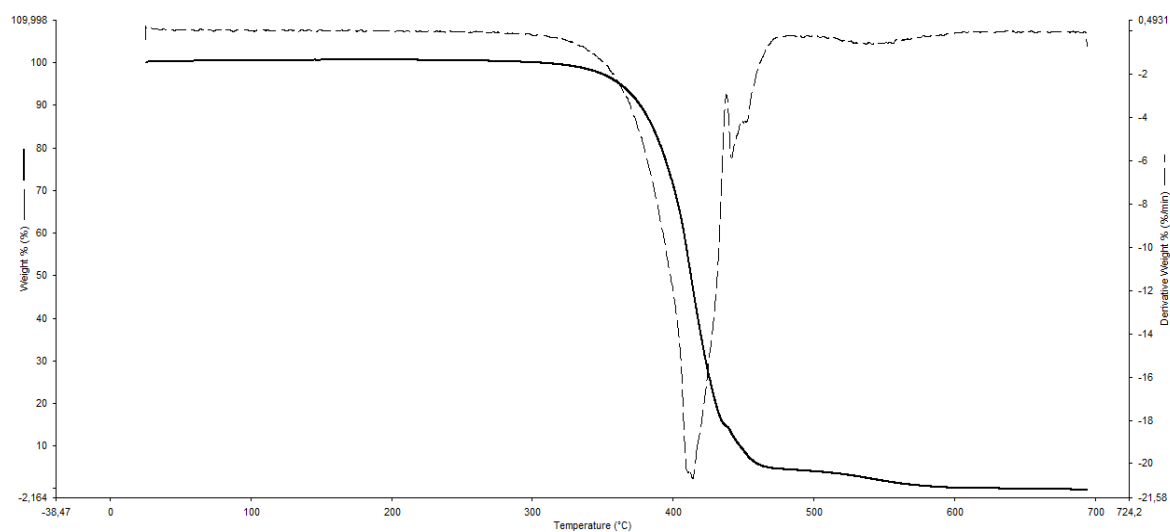


FIGURA 15- CURVA DO TGA (—) E DTG (---) DO ÓLEO DE MARACUJÁ A ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO

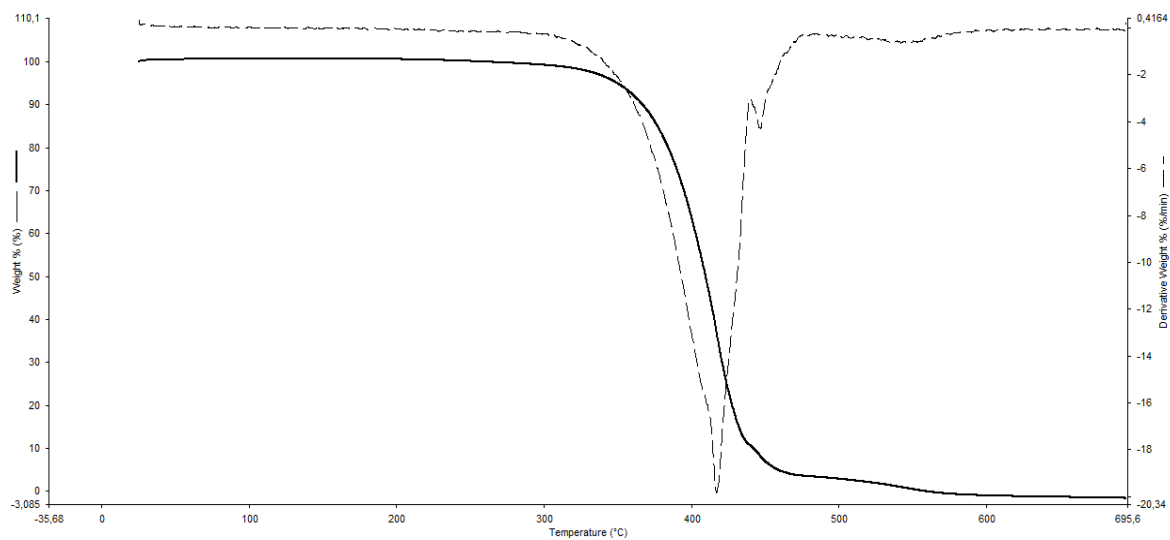


FIGURA 16- CURVA DO TGA (—) E DTG (---) DO ÓLEO DE ABACATE A ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO

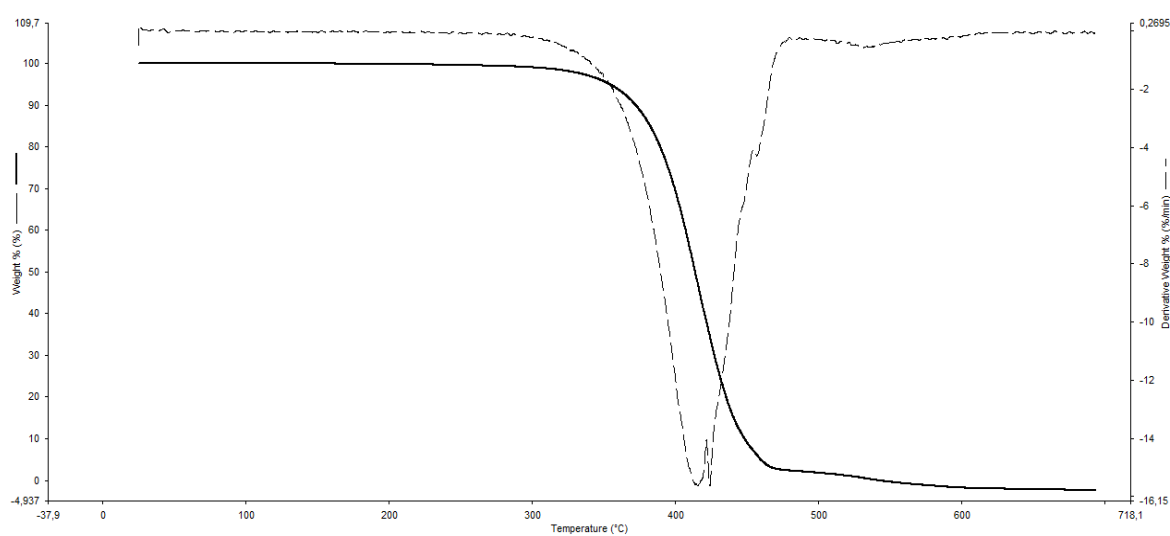


FIGURA 17- CURVA DO TGA (—) E DTG (---) DO ÓLEO DE AMÊNDOA A ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO

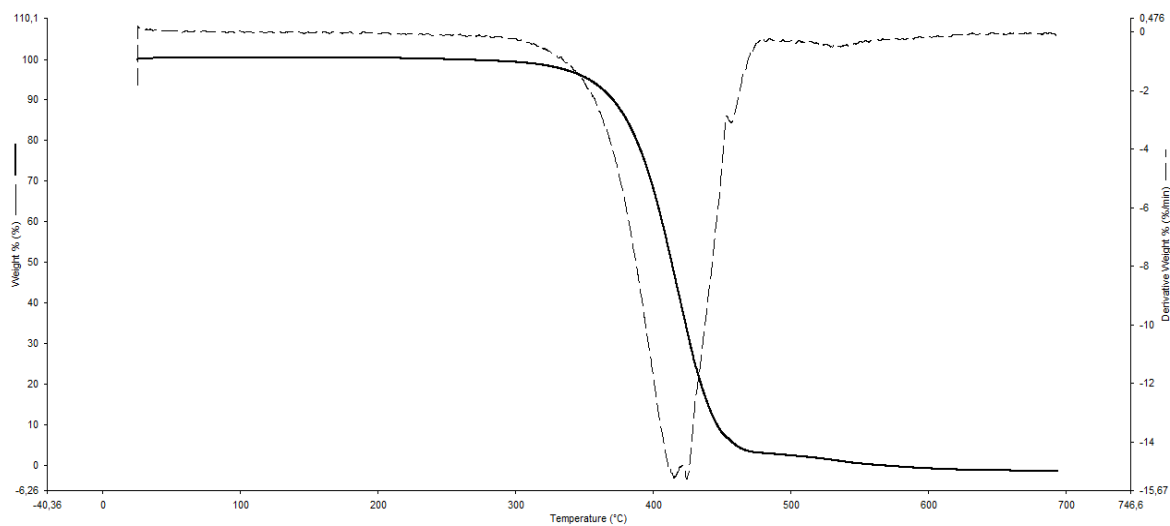


FIGURA 18- CURVA DO TGA (—) E DTG (---) DO ÓLEO DE GÉRMEN DE TRIGO A ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO

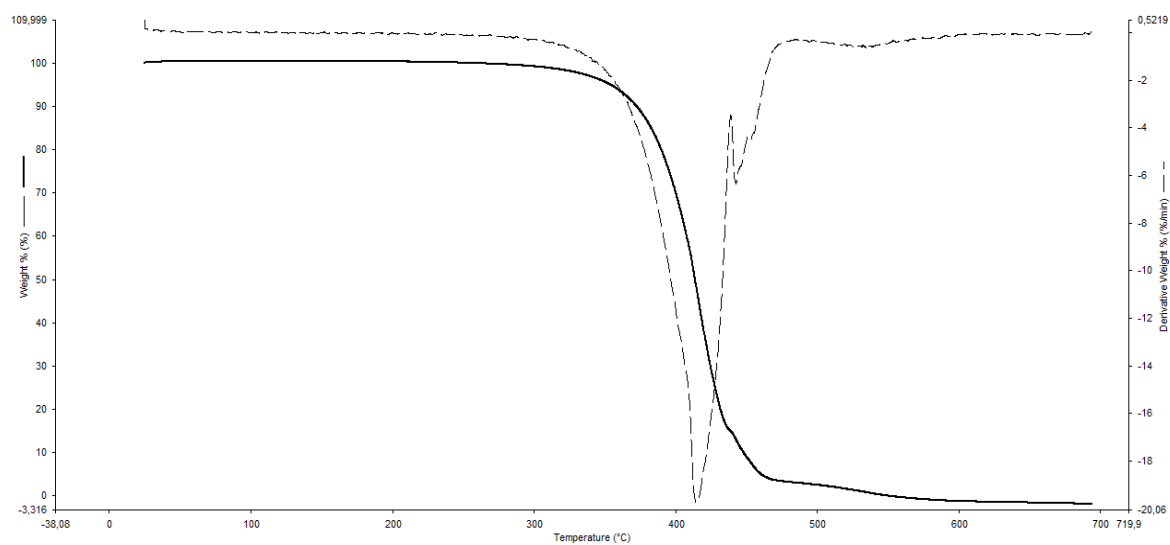


FIGURA 19- CURVA DO TGA (—) E DTG (---) DO ÓLEO DE SEMENTE DE UVA A ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO